

RUI SIMAS

**LEVANTAMENTO DA GERAÇÃO DE RESÍDUOS GALVÂNICOS E  
MINIMIZAÇÃO DE EFLUENTES CONTENDO CIANETO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental da Universidade Federal do Paraná, como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre.

Orientador Prof. Dr. Urivald Pawlowsky

Curitiba  
2007

## AGRADECIMENTOS

Agradeço a todos aqueles que, direta ou indiretamente, tornaram a realização deste trabalho possível, em especial:

A minha família, esposa e filho, pelo apoio, paciência e carinho.

Ao orientador, Professor Dr. Urivald Pawlowsky pela orientação, experiência e ajuda no desenvolvimento do trabalho.

A APETS Associação Paranaense das Empresas de Tratamento de Superfície por oportunizar e facilitar o contato com as empresas associadas.

A empresa Eletrofor Reciclagem Ltda., na pessoa do Sr. João Defendi Neto, por permitir a utilização das instalações de laboratório e equipamentos para realização dos ensaios analíticos e de pesquisa.

## SUMÁRIO

<b>LISTA DE FIGURAS</b>	vi
<b>LISTA DE QUADROS</b>	viii
<b>LISTA DE TABELAS</b>	x
<b>LISTA DE SIGLAS</b>	xi
<b>RESUMO</b>	xii
<b>ABSTRACT</b>	xiii
<b>1. INTRODUÇÃO</b>	1
<b>2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b>	3
2.1. RESÍDUOS SÓLIDOS	3
2.1.1. Classificação dos Resíduos Sólidos	4
2.1.2. Resíduos Sólidos Industriais	9
2.2. GALVANOPLASTIA	12
2.2.1. Lodo Galvânico	23
2.2.2. Alternativas de Destinação de Resíduos Galvânicos	31
2.2.2.1. Aterro industrial	32
2.2.2.2. Incineração	35
2.2.2.3. Co-processamento em fornos de cimento	38
2.2.2.4. Aplicação na composição de micronutrientes	41
2.2.2.5. Reciclagem	45
2.3. CIANETOS EM GALVANOPLASTIA	46
2.3.1. Aplicação de Cianetos em Galvanoplastia	50
2.3.2. Processos de Tratamento Efluentes Contendo Cianeto	51
2.3.3. Constante de Instabilidade de Complexos	55
<b>3. MATERIAIS E MÉTODOS</b>	59
3.1. LEVANTAMENTO DO RESÍDUO GALVÂNICO	59
3.1.1. Identificação das Indústrias Geradoras de Resíduos Galvânico	59
3.1.2. Determinação da Composição Química do Lodo Galvânico	61
3.1.3. Definição da Classificação do Resíduo Galvânico	66

3.1.4. Identificação das Formas de Destinação do Resíduo Galvânico.....	67
3.1.5. Identificação da Destinação de Menor Custo.....	67
3.1.6. Levantamento de Passivos.....	67
3.2. REMOÇÃO E REUTILIZAÇÃO DE CIANETO CONTAMINANTE DE EFLUENTES.....	68
3.1.1. Determinação da Caracterização do Lodo de Zincagem.....	69
3.1.2. Identificação da Indústria de Tratamento de Superfície e Caracterização do Processo de Eletrodeposição Utilizado.....	69
3.1.3. Determinação da Caracterização Físico-Química do Efluente.....	70
3.1.4. Ensaios e Testes para Remoção de Cianetos Presentes no efluente.....	71
3.1.5. Ensaios e Testes para Reutilização do Cianeto de Zinco nas Soluções de Produção .....	73
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>75</b>
4.1. CARACTERIZAÇÃO DO RESÍDUO GALVÂNICO .....	75
4.1.1. Industrias Geradoras de Resíduo Galvânico .....	75
4.1.2. Composição Química do Lodo Galvânico .....	82
4.1.2.1. Composição do resíduo de anodização .....	82
4.1.2.2. Composição do resíduo de fosfatização – pintura .....	83
4.1.2.3. Composição do resíduo de cromagem – galvanoplastia .....	84
4.1.2.4. Composição do resíduos de zincagem – galvanização .....	87
4.1.3. Classificação do Resíduo Galvânico.....	90
4.1.3.1. Classificação do resíduo de anodização .....	90
4.1.3.2. Classificação do resíduo de fosfatização – pintura .....	92
4.1.3.3. Classificação do resíduo de cromagem – galvanoplastia .....	94
4.1.3.4. Classificação do resíduo de zincagem – galvanização .....	97
4.1.4. Análise das Alternativas de Destinação e/ou Disposição Resíduo Galvânico.....	98
4.1.4.1. Disposição em aterro industrial .....	98
4.1.4.2. Destinação final por co-processamento .....	99
4.1.4.3. Tratamento por reciclagem .....	101
4.1.4.4. Estocagem na própria empresa geradora.....	101

4.1.5. Avaliação das Alternativas de Destinação que Represente Menor Custo.....	103
4.1.6. Avaliação da Geração de Passivos.....	104
4.2. RESULTADOS DA REMOÇÃO E REUTILIZAÇÃO DE CIANETO CONTAMINANTE DE EFLUENTES.....	106
4.2.1. Caracterização do Lodo de Zincagem .....	106
4.2.2. Caracterização Físico-Química do Efluente .....	107
4.2.3. Resultado dos Ensaios e Testes para Remoção de Cianetos Presentes no Efluente .....	109
4.2.4. Resultado dos Ensaios e Testes para Reutilização do Cianeto de Zinco nas Soluções de Produção.....	112
4.2.5. Avaliação dos Custos de Tratamento do Efluente e Disposição de Resíduo com Cianeto.....	119
5. <b>CONCLUSÕES E SUGESTÕES</b> .....	123
5.1. CARACTERIZAÇÃO DO RESÍDUO GALVÂNICO.....	123
5.2. REMOÇÃO E REUTILIZAÇÃO DO CIANETO DE ZINCO.....	124
5.3. SUGESTÕES.....	126
6. <b>REFERÊNCIAS</b> .....	127

## LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1	Dinâmica dos metais pesados no solo.....	09
Figura 2.2	Evolução da geração de resíduos na indústria química.....	11
Figura 2.3	Fluxos de massa e energia no processo galvanico.....	13
Figura 2.4	Geração de poluentes no processo galvanico.....	15
Figura 2.5	Otimização da forma de pendurar as peças.....	20
Figura 2.6	Representação esquemática da lavagem em cascata.....	21
Figura 2.7	Rampa de respingos redirecionando o fluxo de volta ao tanque....	22
Figura 2.8	Vista aérea – aterro industrial classe I .....	34
Figura 2.9	Fluxograma de um sistema de tratamento de efluentes de galvanoplastia.....	54
Figura 3.1	Forma adequada de acondicionamento e estocagem de resíduos perigosos.....	68
Figura 3.2	Fluxograma do processo de zincagem cianídrica.....	70
Figura 3.3	Diagrama esquemático de célula de Hull.....	74
Figura 4.1	Número de empresas / processo versus porte.....	77
Figura 4.2	Percentual de empresas por processo.....	78
Figura 4.3	Percentual de resíduo gerado por tipo de processo.....	79
Figura 4.4	Número de empresa versus sistema de tratamento de efluentes.....	80
Figura 4.5	Número de Empresas versus formas de desaguamento do lodo.....	80
Figura 4.6	Número de empresas / formas de destinação versus porte da empresa.....	99
Figura 4.7	Percentual de resíduo por forma de destinação.....	100
Figura 4.8	Comparativo de custos de destinação versus processo.....	103
Figura 4.9	Variação da concentração de cianeto e zinco nos efluentes coletados.....	108
Figura 4.10	Solubilidade do zinco com a variação do pH (efluente E2).....	109
Figura 4.11	Variação da concentração de cianeto e zinco em função do pH (efluente E6).....	110
Figura 4.12	Remoção de cianeto e zinco em diferentes pH (efluente E8)....	110

Figura 4.13	Painel típico obtido em célula de Hull – frente.....	111
Figura 4.14	Painel típico obtido em célula de Hull – verso.....	114
Figura 4.15	Variação da densidade de corrente.....	115
Figura 4.16	Painel com manchas decorrentes de contaminação.....	116
Figura 4.17	Avaliação ótica dos depósitos em célula de Hull com intensidade de corrente 2 A – vista de frente.....	117
Figura 4.18	Avaliação ótica dos depósitos em célula de Hull com intensidade de corrente 1 A – vista de frente.....	118
Figura 4.19	Avaliação ótica dos depósitos em célula de Hull com intensidade de corrente 2 A – vista do verso.....	118
Figura 4.20	Avaliação ótica dos depósitos em célula de Hull com intensidade de corrente 1 A – vista do verso.....	119

## LISTA DE QUADROS

Quadro 2.1	Principais processos de galvanoplastia e respectivos produtos químicos utilizados e seus efeitos toxicológicos.....	18
Quadro 2.2	Métodos de tratamento e destinação de resíduos perigosos.....	32
Quadro 2.3	Constantes de instabilidade de íons complexos .....	56
Quadro 3.1	Instrumento de coleta de dados.....	60
Quadro 3.2	Número de laudos por processo de tratamento de superfície.....	61
Quadro 3.3	Limite de detecção dos metais.....	62
Quadro 3.4	Fator de conversão de metal em hidróxidos hidratados.....	64
Quadro 3.5	Fator de conversão de metal em fosfatos hidratados.....	65
Quadro 3.6	Classificação dos resíduos galvânicos.....	66
Quadro 3.7	Certificado de análise da solução de sulfato de zinco .....	71
Quadro 4.1	Número de funcionários da empresa ou setor de tratamento de superfície.....	75
Quadro 4.2	Número de empresas segundo o critério de porte – investimento.	76
Quadro 4.3	Questões de avaliação do conhecimento das empresas.....	76
Quadro 4.4	Classificação das empresas com relação ao processo.....	77
Quadro 4.5	Geração de resíduo de acordo com o porte das empresas.....	78
Quadro 4.6	Formas de processo de acordo com o porte da empresa.....	79
Quadro 4.7	Laudo de análise da massa bruta das amostras 4, 15, 23-I e 23-II...	82
Quadro 4.8	Laudo de análise da massa bruta das amostras 7, 16, 29 e 36.....	83
Quadro 4.9	Laudo de análise da massa bruta das amostras 8, 10, 11 e 12.....	84
Quadro 4.10	Laudo de análise da massa bruta das amostras 13, 14, 25 e 26..	85
Quadro 4.11	Laudo de análise da massa bruta das amostras 27 e 33.....	86
Quadro 4.12	Laudo de análise da massa bruta das amostras 3, 17, 20-I e 20-II..	87
Quadro 4.13	Laudo de análise da massa bruta das amostras 35 e 39.....	88
Quadro 4.14	Caracterização do resíduo de anodização.....	90
Quadro 4.15	Comparativo dos resultados de análise de massa bruta dos resíduos de anodização com os valores de referência para classificação de resíduos.....	91
Quadro 4.16	Caracterização do resíduo de fosfatização.....	92



Quadro 4.17	Comparativo dos resultados de análise de massa bruta dos resíduos de fosfatização com os valores de referência para classificação de resíduos.....	93
Quadro 4.18	Caracterização do resíduo de galvanoplastia.....	94
Quadro 4.19	Comparativo dos resultados de análise de massa bruta dos resíduos de cromagem com os valores de referência para classificação de resíduos.....	95
Quadro 4.20	Comparativo dos resultados de análise de massa bruta dos resíduos de cromagem com os valores de referência para classificação de resíduos.....	96
Quadro 4.21	Caracterização do resíduo de zincagem.....	97
Quadro 4.22	Comparativo dos resultados de análise de massa bruta dos resíduos de zincagem com os valores de referência para classificação de resíduos.....	98
Quadro 4.23	Formas de destinação do lodo galvânico de acordo com o porte da empresa.....	102
Quadro 4.24	Formas de destinação do lodo galvânico de acordo com o processo.....	102
Quadro 4.25	Geração de resíduo por processo com estocagem interna.....	105
Quadro 4.26	Estocagem interna por processo.....	105
Quadro 4.27	Resultado de análise do resíduo de zincagem.....	106
Quadro 4.28	Resultado de análise das amostras do efluente de zincagem....	107
Quadro 4.29	Teste para determinação da redução de cianeto.....	110
Quadro 4.30	Remoção de cianeto e zinco em diferentes pH (efluentes E8).....	111
Quadro 4.31	Definição do pH de remoção do cianeto e do zinco (efluente E9).	112
Quadro 4.32	Laudo de análise do ensaio piloto.....	113
Quadro 4.33	Quantidade de reagentes para preparar 500 mL de solução eletrolítica.....	114
Quadro 4.34	Laudo de análise das soluções eletrolíticas preparadas.....	114
Quadro 4.35	Comparativo de custo para tratamento de efluentes e disposição de resíduo em aterro industrial.....	121
Quadro 4.36	Comparativo de custo para tratamento de efluentes e tratamento de resíduo por reciclagem.....	121

## LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1	Acidentes envolvendo contaminação por cianeto.....	49
Tabela 2.2	Processos usuais de tratamento de efluentes cianídricos.....	52
Tabela 2.3	Comparação dos processos de destruição de cianeto.....	53

## LISTA DE SIGLAS

ABIQUM	Associação Brasileira das Indústrias Químicas
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ABS	Acrylonitrile Butadiene Styrene
APETS	Associação Paranaense das Empresas de Tratamento de Superfície
ATD	Análise Térmica Diferencial
CCTM	Centro de Ciência e Tecnologia de Materiais
CETESB	Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental
CETSAN	Centro de Tecnologia em Saneamento e Meio Ambiente
CITPAR	Centro de Integração de Tecnologia do Paraná
COMETRO	Conselho Nacional de Metrologia
CONAMA	Conselho Nacional de Meio Ambiente
DRX	Difratometria de Raio X
EPA	Environmental Protection Agency
FRX	Fluorescência de Raio X
FUNDACENTRO	Fundação Jorge Duprat Figueiredo de Segurança e Medicina do Trabalho
IAP	Instituto Ambiental do Paraná
IPEN	Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares
IPT	Instituto de Pesquisas Tecnológicas
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MPa	Modulo de Resistência a Flexão
RSG	Resíduos Sólidos Galvânicos
SEBRAE	Serviços Brasileiro de Apoio às Micro e Pequenas Empresas
SENAI	Serviço Nacional de Aprendizagem Industrial
SINDIMETAL	Sindicato das Indústrias Metal Mecânica do Paraná
WHO	World Health Organization

## RESUMO

As indústrias de tratamento de superfície geram grandes quantidades de efluentes líquidos e resíduos sólidos com elevada carga tóxica, constituída de metais pesados e cianeto que, quando descartados ou dispostos de forma inadequada, acarretam sérios danos ao meio ambiente. Para equacionar estes problemas, torna-se necessário uma investigação direta com uma avaliação dos resíduos gerados que permita identificar uma tecnologia de tratamento, preferencialmente uma alternativa com a separação e reutilização dos contaminantes. Este trabalho apresenta na primeira etapa o levantamento feito em 40 empresas de tratamento de superfície quanto à caracterização do resíduo galvânico: identificação das indústrias geradoras, composição, classificação, forma de destinação, custo de destinação e geração de passivos. Na segunda etapa propõe uma alternativa de tratamento de efluentes de zincagem cianídrica com remoção e reutilização dos componentes do banho. O levantamento mostrou, além dos números relativos ao resíduo galvânico, a precariedade das pequenas empresas que ainda mantém os resíduos armazenados em suas instalações, tornando-se potencialmente poluidoras, comprovado pela presença de cianeto nos lodos de zincagem. Para remoção do cianeto do efluente foi desenvolvido um trabalho de pesquisa, com ensaios em laboratório, para determinação do melhor pH de precipitação do cianeto com soluções de sulfato de zinco, em amostras de efluentes industriais, obtendo-se remoções de 94,57% da quantidade de cianeto presente no efluente. Os testes de reutilização do cianeto precipitado foram feitos através de comparação ótica dos depósitos de zinco obtidos em célula de Hull, a partir de soluções originais e soluções preparadas com o cianeto de zinco precipitado substituindo o sal metálico. Os resultados mostraram depósitos uniformes e sem manchas aprovando a reutilização do cianeto removido do efluente. A relevância deste estudo está centrada na investigação direta do setor de tratamento de superfície e na necessidade de se desenvolver novos métodos para tratamento de efluentes contendo cianeto.

Palavras-chave: resíduo galvânico, cianeto, minimização, reutilização.

## ABSTRACT

Surface treatment industries generate a large amount of wastewater and solid waste loaded with toxic heavy metals and cyanides. When these materials are inadequately used or discarded they cause serious environmental damage. To solve these problems it is necessary, at first, to evaluate the polluting load, trying to segregate and reuse the contaminants and then treat them prior to final discharge. The assessment was carried out at 40 industrial plants and the following information was gathered: name of the plant, characterization and classification of the waste, ways and cost of final waste destination and storage. The second step was related to an alternative treatment of the effluent from a cyanide zinc plating plant by removal and reutilization of the bath components. The majority of the small plants store the zinc wastes containing cyanides. The cyanide was removed in lab scale with a solution of zinc sulphate, by changing the pH. Removal rates of 94,57% were obtained. The precipitated cyanide reutilization tests were performed through optical comparison of the deposits of zinc in a Hull cell. Clean deposits of zinc were found and thus showing the applicability of the method used. The results can be used directly by the plating sector which uses zinc cyanide.

Keywords: galvanic waste, cyanide, waste minimization, reutilization.

## 1. INTRODUÇÃO

Difícil encontrar uma indústria na qual a questão ambiental tenha tanta relevância como na de tratamento de superfície. Grande consumidor de água nos banhos eletrolíticos e químicos, e gerador de lodos com complicado tratamento e destino, o setor computa gastos com gerenciamento ambiental equivalentes a 6% do seu custo total de produção, segundo uma estimativa do mercado. E o que torna mais grave é que em momentos de dificuldades da economia, este custo fica difícil de ser embutido no preço das peças tratadas (FURTADO, 2003).

Mesmo sem condições de repassar aos clientes as despesas ambientais, as empresas do setor, mesmo que quisessem, não conseguem diminuir muito os tratamentos de resíduos e efluentes. Isto porque, a fiscalização sempre teve maior preocupação com essa indústria. Manipuladoras de metais, classificados como resíduos perigosos (classe I), e ainda usuárias de algumas formulações de eletrodeposições com cianeto, as empresas do ramo têm motivos de sobra para serem observadas de maneira mais rigorosa.

As atividades de galvanoplastia geram quantidades significativas de efluentes líquidos com elevada carga tóxica, constituída de vários metais (cobre, cromo, estanho, níquel, zinco dentre outros), cianetos oriundos dos banhos de eletrodeposição e tanques de lavagem sendo estes, os principais responsáveis pelo elevado consumo de água.

As indústrias deste setor efetuam o tratamento de seus efluentes líquidos industriais com processos físico-químicos que operam por batelada nas empresas de pequeno e médio porte, promovendo a geração de grande quantidade de lodo tóxico. Atualmente, o gerenciamento destes lodos representa um grave problema ambiental, em virtude do alto custo associado ao transporte, tratamento e disposição final deste resíduo, da falta de espaço físico nas instalações industriais para armazenamento, bem como da ausência de informações técnicas por parte dos industriais e seus funcionários.

Para equacionar problemas desta natureza, torna-se importante e necessário o diagnóstico do problema no âmbito das fontes geradoras, envolvendo o levantamento quali-quantitativo dos resíduos industriais e outras informações importantes como formas de acondicionamento, armazenamento, tratamento e disposição final.

No que tange aos lodos galvânicos, para a identificação de uma tecnologia para a recuperação ou tratamento, torna-se necessária uma avaliação qualitativa deste resíduo. Nesta área, há escassez de informações oriundas da investigação direta.

O presente trabalho tem como objetivo propor alternativas para tratamento de efluentes galvânicos cianídricos com remoção e reutilização dos contaminantes. Como subsídio propõe, também, um levantamento das fontes geradoras com o objetivo de conhecer a realidade das empresas de tratamento de superfície, principalmente as pequenas prestadoras de serviços, em relação à geração de resíduos, formas de disposição final e repasse dos custos de gerenciamento dos resíduos, e identificando as situações mais críticas.

Para atender o objetivo geral foram estabelecidos os seguintes objetivos específicos:

- Caracterização dos resíduos galvânicos:
  - Identificar as indústrias e processos geradores;
  - Determinar a composição química por tipo (cromagem, zincagem);
  - Classificar os resíduos segundo a Norma Técnica (NBR 10.004/04);
  - Conhecer as formas de destinação e/ou disposição;
  - Determinar a quantidade de resíduos estocados nas empresas.
- Proposição de uma alternativa de tratamento de efluentes contendo cianeto com a reutilização dos contaminantes:
  - Identificar as características dos efluentes a serem tratados;
  - Estudar a remoção dos contaminantes do efluente;
  - Reutilizar o cianeto removido em situações reais de uso;
  - Avaliar economicamente o processo de reutilização do cianeto versus os tratamentos convencionais de destruição por oxidação.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Este capítulo aborda aspectos gerais relacionados com resíduos sólidos e aspectos específicos relacionados com resíduos da indústria metalúrgica de tratamento de superfície, lodo galvânico e cianetos.

### 2.1 RESÍDUOS SÓLIDOS

Um dos grandes problemas que a sociedade contemporânea tem enfrentado é garantir correta destinação dos resíduos gerados nos diversos segmentos das atividades humanas. O desenvolvimento de uma consciência ecológica e uma preocupação crescente com o meio ambiente vem se traduzindo em uma ampliação do próprio conceito de resíduos sólidos (ESTRELA, 1996).

Para garantir às gerações futuras um desenvolvimento sustentável é imprescindível utilizar de forma racional e adequadamente a água, o solo, as plantas e os animais. Essa utilização deve estar relacionada com a necessidade de manter e renovar as fontes de recursos naturais, bem como limitar o lançamento de resíduos, de forma a não ultrapassar a capacidade de autodepuração do ambiente, causando poluição.

Segundo a Resolução N° 357/05 do CONAMA (2005), a poluição é definida como a degradação da qualidade ambiental resultante de atividades que direta ou indiretamente:

- Prejudiquem a saúde, a segurança e o bem estar da população;
- Criem condições adversas às atividades sociais e econômicas;
- Afetem desfavoravelmente a biota;
- Afetem as condições estéticas ou sanitárias do meio ambiente;
- Lancem matérias ou energia em desacordo com os padrões ambientais estabelecidos.

A ABNT, através da NBR 10004/04, adota a seguinte definição para resíduos sólidos:

“Resíduos sólidos: Resíduos nos estados sólido e semi-sólido, que resultam de atividades de origem industrial, doméstica, hospitalar, comercial, agrícola, de serviços e de varrição. Ficam incluídos nesta definição os lodos provenientes de sistemas de tratamento de água, aqueles gerados em equipamentos e instalações de controle de poluição, bem como determinados líquidos cujas particularidades tornem inviável seu lançamento na rede



pública de esgotos ou corpos de água, ou exijam para isso soluções técnica e economicamente inviáveis em face à melhor tecnologia disponível”.

A Lei de Resíduos Sólidos do Estado do Paraná, nº 12493 de 22 de Janeiro de 1999, estabelece princípios, procedimentos, normas e critérios referentes à geração, acondicionamento, armazenamento, coleta, transporte, tratamento e destinação final dos resíduos sólidos no Estado do Paraná, visando controle da poluição, da contaminação e a minimização de seus impactos ambientais e adota outras providências. No Art. 2º define resíduo sólido como: “qualquer forma de matéria ou substância, nos estados sólido e semi-sólido, que resulte de atividade industrial, doméstica, hospitalar, comercial, agrícola, de serviços, de varrição e de outras atividades da comunidade, capazes de causar poluição ou contaminação ambiental”.

Parágrafo único. “Ficam incluídos entre os resíduos sólidos definidos no caput deste artigo, os lodos provenientes de sistemas de tratamento de água e os gerados em equipamentos e instalações de controle de poluição, bem como os líquidos cujas características tornem inviável o seu lançamento em rede pública de esgotos ou corpos d'água ou exijam, para tal fim, solução técnica e economicamente inviável, em face da melhor tecnologia disponível, de acordo com as especificações do Instituto Ambiental do Paraná – IAP”.

### 2.1.1 Classificação dos Resíduos Sólidos

Publicada em 31 de maio de 2004, começou a vigorar em novembro, a NBR 10004/04 foi elaborada no âmbito da ABNT em substituição a NBR 10004/87. A entidade normatizadora fundada em 1940 é o único organismo brasileiro com *status* de Fórum Nacional de Normalização de acordo com a resolução número 7/92 do COMETRO. O documento fixa os novos critérios técnicos para a classificação dos resíduos sólidos e sua elaboração contou com a colaboração de dezenas de técnicos, representantes de entidades e setores empresariais, de prestadores de serviços na área de resíduos e de instituições oficiais de fiscalização e controle ambiental (CASTRO, 2005).

Segundo Carmem Níquel, membro efetiva da comissão responsável pela redação final da NBR 10004, a nova versão da norma tem o mérito de classificar os resíduos sólidos para o gerenciamento, um aspecto inexistente na versão anterior do documento. Conforme a especialista, a NBR 10004/87 era focada na classificação dos resíduos para disposição em aterro. *“A atual tem essa visão ampliada, voltada*

*para a classificação, com vista ao gerenciamento dos resíduos independente da sua destinação final”.* A segregação dos resíduos na origem, ou seja, na fonte geradora, constitui aspecto extremamente importante, junto com o desenvolvimento dos procedimentos corretos no processo de classificação, elevando a potencialidade de reaproveitamento e reciclagem de um determinado resíduo.

A classificação para o gerenciamento dos resíduos na nova versão da NBR 10004/04 estabelece dois grupos: os da Classe I Perigosos, e os da Classe II Não perigosos, sendo que esses últimos estão subdivididos em Classe II A Não inertes e Classe II B Inertes, removendo a antiga classificação de resíduos classe III (não perigosos inertes). Outro aspecto importante é a questão do laudo de classificação, do qual deve fazer parte a indicação da origem do resíduo com a identificação das matérias primas e insumos, como etapa decisiva para a classificação de um determinado resíduo, bem como a descrição do processo de segregação e a descrição do critério adotado na escolha de parâmetros analisados, quando for o caso, incluindo os laudos de análises laboratoriais.

A NBR 10004/04 trouxe, ainda, esclarecimentos quanto aos códigos anteriormente utilizados, onde aparecia um B ou um F e ninguém conseguia identificar absolutamente nada. Neste ponto a norma está mais clara, pois contém um roteiro mais detalhado de maneira a facilitar o entendimento das etapas a serem percorridas pelo usuário. Uma das formas para enquadrar um resíduo como perigoso está na elaboração de Laudo de Classificação baseado exclusivamente na identificação do processo produtivo, por profissional habilitado, quando do enquadramento do resíduo nas listagens dos Anexos A e B constantes da NBR 10004, onde estão detalhados os resíduos perigosos de fontes não específicas e os resíduos perigosos de fontes específicas, respectivamente.

Na seqüência da aplicação da norma, um resíduo é considerado perigoso quando apresenta pelo menos uma das seguintes propriedades: corrosividade, reatividade, inflamabilidade, toxicidade ou patogenicidade. Ao definir resíduos perigosos a norma faz menção aos seus diferentes anexos bem como às demais normas relacionadas a 10004 para o estabelecimento de uma correta classificação. São os casos da NBR 10005, relativa ao procedimento para obtenção de extrato lixiviado de resíduos sólidos, a NBR 10006, relativa ao procedimento para obtenção de extrato solubilizado de resíduos sólidos, e a NBR 10007, referente à amostragem de resíduos sólidos.

A importância da mudança na NBR se justifica também a partir da melhoria na aplicação dos conceitos empregados na classificação dos resíduos e de seu entendimento de maneira geral. O objetivo é classificar os resíduos sólidos quanto aos riscos potenciais ao meio ambiente e à saúde pública, para que estes possam ser gerenciados adequadamente. Embora a adesão das indústrias seja facultativa, na prática a adoção à norma é imprescindível (CASTRO, 2005).

A Norma Brasileira NBR 10004/04, classifica os resíduos em:

### **Resíduos classe I – perigosos**

São classificados como classe I ou perigosos, os resíduos sólidos ou mistura de resíduos que, em função de suas características de inflamabilidade, corrosividade, reatividade, toxicidade e patogenicidade, podem apresentar risco à saúde pública, provocando ou contribuindo para um aumento de mortalidade ou incidência de doenças e/ou apresentar efeitos adversos ao meio ambiente, quando manuseados ou dispostos de forma inadequada.

### **Resíduos classe II A – não inertes**

São classificados como Classe II A ou resíduos não inertes, os resíduos sólidos ou mistura de resíduos sólidos que não se enquadram na Classe I - perigosos ou na Classe II B - inertes. Estes resíduos podem ter propriedades tais como: combustibilidade, biodegradabilidade ou solubilidade em água.

### **Resíduos classe II B - inertes**

São classificados como Classe III ou II B ou resíduos inertes, os resíduos sólidos ou mistura de resíduos sólidos que, submetidos ao teste de solubilização (Norma NBR 10006 - "Solubilização de Resíduos - Procedimento") não tenham nenhum de seus constituintes solubilizados em concentrações superiores aos padrões definidos na Listagem G - "Padrões para o Teste de Solubilização". Como exemplos destes materiais, pode-se citar: rochas, tijolos, vidros e certos plásticos e borrachas que não são facilmente decompostos.

São considerados como resíduos sólidos tóxicos, determinados resíduos do processamento industrial que apresentem, em teste de lixiviação, determinados elementos ou compostos acima de níveis fixados em normas ou regulamentos. Esses elementos ou compostos tóxicos, que conferem periculosidade ao resíduo são: cromo total, cádmio, mercúrio, chumbo, arsênio, bário, selênio, cianeto, prata, compostos organoclorados, compostos organofosforados e produtos contendo

bifenil-policlorado. A presença de alguns desses elementos ou compostos acima de certa concentração, no resíduo sólido, leva a considerá-lo como perigoso, ou seja, resíduo de classe I.

Os resíduos que contêm metais pesados são perigosos para o meio ambiente e à saúde humana, pois quando depositados de forma errônea, podem infiltrar-se no solo e atingir lençóis freáticos, entrando assim no ecossistema aquático, nos rios e nos mares, sendo incorporados na cadeia alimentar, aumentando sua concentração nos seres vivos através do efeito da bioacumulação (FERGUSON, 1990).

Os resíduos não inertes são aqueles que apresentam no teste de solubilidade, segundo NBR 10005, algum constituinte acima do recomendado, podem ainda apresentar propriedades tais como: combustibilidade, biodegradabilidade ou solubilidade em água.

Resíduos inertes são quaisquer resíduos que, quando amostrados de forma representativa e submetidos a um contato estático ou dinâmico com água destilada ou deionizada, à temperatura ambiente, não tiverem nenhum de seus constituintes solubilizados a concentrações superiores aos padrões da potabilidade de água, excetuando-se os padrões de espectro, cor, turbidez e sabor.

A ausência de uma padronização dos métodos de determinação das características físico-químicas e microbiológicas dificulta a comparação de resultados, sendo um dos problemas da discussão atual entre especialistas na área de resíduos (FERREIRA e CASTANHO, 2001).

### **Contaminação com metais pesados**

As atividades de maior potencial de geração de resíduos perigosos são as indústrias químicas, as refinarias de petróleo, a siderurgia, as indústrias de metais não ferrosos, de papel e celulose, de processamento de couros e de instalações que executam serviços de galvanoplastia, decapagem e pintura. Pode-se afirmar que toda atividade industrial pode gerar algum tipo de resíduo classificado como perigoso pela legislação ambiental (EYER, 1995). Além de uma série de contaminantes químicos presentes nesses resíduos, destacam-se os metais pesados (TAKAYANAGUI, 2000).

A expressão “metal pesado” é comumente utilizada para designar metais classificados como poluentes, englobando um grupo muito heterogêneo de metais, semimetais e mesmo não metais como o selênio. Na lista de metais pesados estão

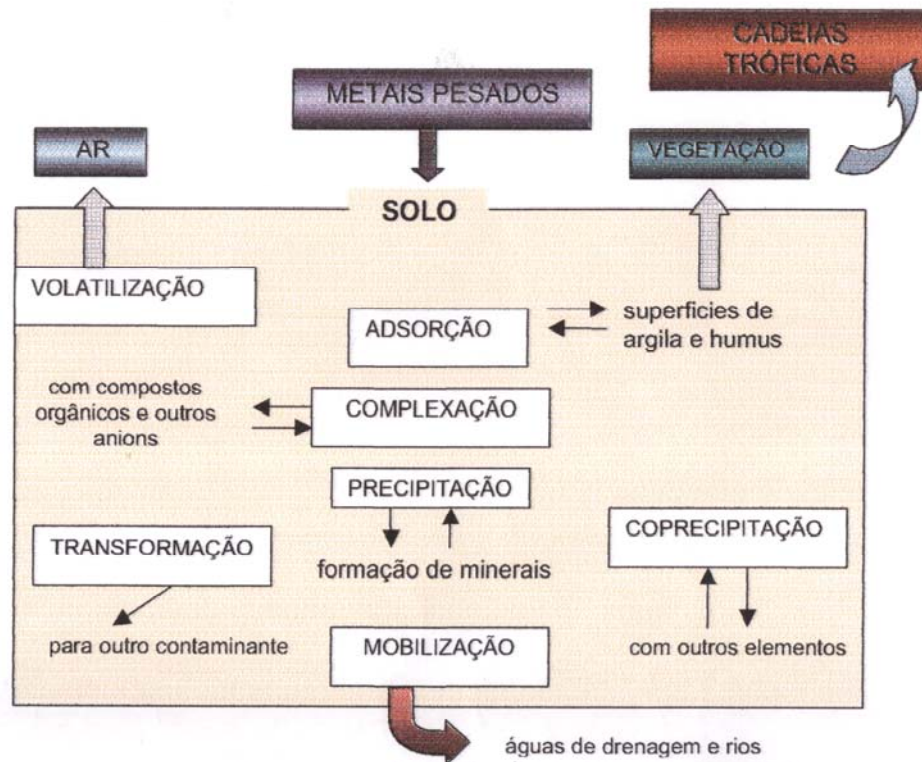
com maior frequência os seguintes elementos: alumínio, cádmio, chumbo, cobalto, cobre, cromo, ferro, manganês, mercúrio, molibdênio, níquel, prata, zinco e vanádio (CETESB, 2001).

Metais pesados como chumbo, mercúrio, cádmio, arsênio, cromo, zinco e manganês, dentre outros, estão presentes em diversos tipos dos resíduos levados para aterros sanitários municipais e incineradores, podendo ser encontrados nestes materiais: lâmpadas, pilhas galvânicas, baterias, restos de tintas, restos de produtos de limpeza, óleos lubrificantes usados, solventes, embalagens de aerossóis, restos de amálgama utilizada em consultórios odontológicos, materiais fotográficos e radiográficos, embalagens de produtos químicos, pesticidas, fungicidas e inseticidas, componentes eletrônicos descartados isoladamente em placas de circuitos impressos, resíduos de produtos farmacêuticos, medicamentos com prazos de validade vencidos, lataria de alimento, aditivos alimentares e plásticos descartados (WHO, 2001; EYER, 1995).

A concentração de metais pesados no meio ambiente, com sua disseminação no solo, água e atmosfera tem sido motivo de crescente preocupação no mundo. Os metais podem ser percolados por meio de líquidos como a água da chuva, infiltrando-se no solo e, quando alcança o lençol freático, contamina a água subterrânea. A contaminação dessas águas tem conseqüências que perduram por tempo indefinido e são de difícil controle. Além de provocar a contaminação da água, a disposição inadequada de resíduos que contém metal pesado polui também o solo, atingindo as plantas, os animais e o homem (MAGOSSÍ e BONACELLA, 1991; SERRA et al, 1998).

Os metais pesados que são incorporados no solo podem seguir diferentes vias de fixação, liberação ou transporte, segundo a representação da Figura 2.1. Os metais podem ficar retidos no solo, seja dissolvidos em solução ou fixados por processos de adsorção, complexação e precipitação. Também, podem ser absorvidos pelas plantas e, assim, serem incorporados às cadeias tróficas, ou também podem passar para a atmosfera por volatilização como é o caso do mercúrio ou mover-se para águas superficiais ou subterrâneas.

**Figura 2.1 – DINÂMICA DOS METAIS PESADOS NO SOLO**



Fonte: (Adaptada de ANTA, 1996 apud GARCIA e DORRONSORO, 2002).

### 2.1.2 Resíduos Sólidos Industriais

O acelerado processo de industrialização observado em algumas regiões, aliado à expansão demográfica dele decorrente, tem acarretado um aumento considerável na produção de resíduos sólidos, particularmente no que se refere aos de origem industrial. Segundo a CETESB (2001), o gerenciamento inadequado dos resíduos industriais contribui de forma marcante para o agravamento dos problemas ambientais, notadamente nos grandes centros urbanos. Como evidências desse fato, destaca-se o destino final dos resíduos sólidos industriais, que constitui atividade potencialmente poluidora do meio ambiente.

Os impactos ambientais de processos industriais resultam de subprodutos (matéria ou energia) gerados e não comercializados, sendo por isso lançados fora ao menor custo possível. Alguns destes subprodutos podem causar poluição. Portanto, a análise dos impactos ambientais de qualquer processo industrial engloba a análise dos fluxos de matéria e energia que afluem para o processo e que dele resultam (COELHO, 1996).

Os resíduos sólidos industriais, tóxicos e perigosos, correspondem aos resíduos gerados pelos mais diversos tipos de indústrias de processamentos. Pertencem a uma área complexa, pois deve ser estudado caso a caso, para que se tenha uma solução técnica e economicamente adequada.

Pode-se dizer que os resíduos sólidos são gerados de duas formas na indústria: como subprodutos dos processos industriais ou como lodos das estações de tratamento de efluentes. Por isso, é importante o conhecimento das operações geradoras de resíduos, bem como dos fatores que afetam a geração nos processos de fabricação (TEXEIRA; SOUSA e SOUZA, 2002).

Relativamente ao gerenciamento dos resíduos industriais, um dos principais problemas consiste na escassez de dados sobre a sua caracterização, manejo, tratamento e destino final. Os inventários de resíduos industriais realizados no Brasil iniciaram em 1988 e não foram divulgados no âmbito nacional, portanto, não é possível estimar o potencial de geração, ou seja, diagnosticar o quanto, o que é e onde é gerado (CLÁUDIO, 1993).

A geração anual de resíduos industriais perigosos no Brasil é da ordem de 2,7 milhões de toneladas, conforme estimativas apresentadas no 2º Guia de Tecnologias Ambientais Brasil-Alemanha 2001-2002 e citadas pelo Informativo do Programa Bolsa de Resíduos e Negócios (SEBRAE). E apenas 600 mil toneladas, o equivalente a 22% da geração, têm tratamento, segundo a Associação Brasileira de Empresas de Tratamento de Resíduos Especiais. "Portanto, cerca de dois milhões de toneladas por ano de resíduos perigosos devem estar sendo depositados indevidamente ou simplesmente acumuladas para posterior destinação". (FIEC, 2006; SENAI, 2006).

Pelas leis brasileiras e internacionais, o manejo e o tratamento dos resíduos sólidos industriais é uma responsabilidade das fontes geradoras. No caso brasileiro, no entanto, o destino final, muitas vezes é uma incógnita, em função da carência de informações geradas por estudos sistemáticos. Mesmo as informações geradas a partir de órgãos de controle ambiental não são confiáveis, uma vez que poucas são as empresas que buscam o licenciamento, e quando o fazem muitas vezes é em decorrência de processos de autuação, não representando, portanto, a realidade do universo das empresas geradoras. O fato mais preocupante é que, diariamente, estes resíduos são dispostos a céu aberto, poluindo o solo, o ar e os recursos hídricos superficiais e subterrâneos. Considerando-se a diversidade e o porte do

parque industrial brasileiro, pode-se afirmar que, em termos ambientais, a quantidade e a qualidade dos resíduos gerados assumem importância considerável no processo de degradação do ambiente. As questões do manejo, tratamento e destino final dos resíduos sólidos industriais no Brasil só não são mais críticas pelo total desconhecimento da realidade, pois a desinformação conduz a uma visão equivocada e parcial do problema (LIMA, 1991).

A alta concentração industrial em algumas regiões do país e a carência de instalações e locais adequados para o tratamento e destinação final dos resíduos gerados tem se configurado em um novo problema ambiental dos grandes centros. O que ocorre em larga escala é a destinação inadequada dos resíduos, incluindo aí os resíduos industriais perigosos. Apesar de algumas empresas recorrerem à estocagem em suas propriedades, criando aterros cativos ou galpões de armazenamento controlado, ainda são insuficientes as instalações dedicadas ao tratamento e descontaminação dos resíduos perigosos (SCHNEIDER, BETTIN e PARISE JÚNIOR, 2000). .

### **Evolução da geração de resíduos na indústria química no Brasil**

Pesquisa com empresas associadas da ABIQUIM mostra a seguinte evolução da geração de resíduos, Figura 2.2.

**Figura 2.2 – EVOLUÇÃO DA GERAÇÃO DE RESÍDUOS NA INDÚSTRIA QUÍMICA**

<b>Informação</b>	<b>2001</b>	<b>2002</b>	<b>2003</b>	<b>2004</b>
<b>Produção geral (t/ano)</b>	<b>32.361.719</b>	<b>34.932.416</b>	<b>35.604.069</b>	<b>39.532.434</b>
<b>Resíduos perigosos (kg/t produto)</b>	<b>2,88</b>	<b>2,89</b>	<b>2,60</b>	<b>2,84</b>
<b>Resíduos perigosos (t/ano)</b>	<b>93.202</b>	<b>100.955</b>	<b>92.571</b>	<b>112.272</b>
<b>Resíduos não perigosos (kg/t produto)</b>	<b>7,16</b>	<b>6,86</b>	<b>7,06</b>	<b>6,15</b>
<b>Resíduos não perigosos (t/ano)</b>	<b>231.710</b>	<b>239.636</b>	<b>251.365</b>	<b>243.124</b>
<b>Total de resíduos gerados (t/ano)</b>	<b>324.912</b>	<b>340.591</b>	<b>343.935</b>	<b>355.397</b>

Fonte: ABIQUIM - 2005 (veiculado na revista Química e Derivados nº 450 – jun/06)



## 2.2 GALVANOPLASTIA

Pode-se definir galvanoplastia como a tecnologia responsável pela transferência de íons metálicos de uma dada superfície sólida ou meio líquido denominado eletrólito, para uma outra superfície, seja ela metálica ou não (AMARAL, 2001).

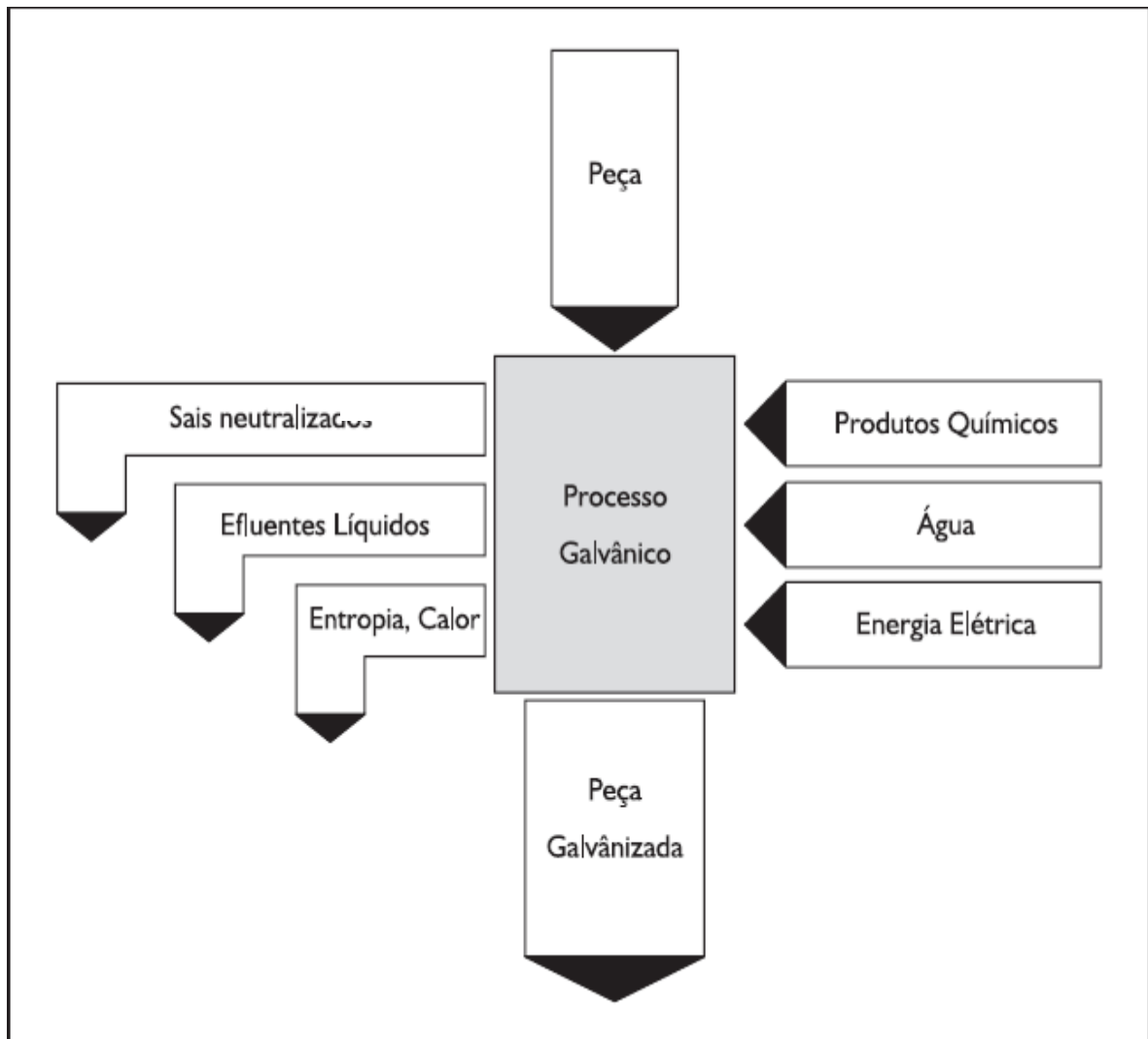
Os objetos feitos de metal são geralmente submetidos a várias operações antes de serem considerados prontos para uso e colocados à venda. As operações de acabamento são muitas vezes efetuadas em estabelecimentos pequenos e dispersos, envolvendo a produção de grandes volumes de efluentes contendo materiais tóxicos. Para ARAGÃO (1984), *“a galvanotécnica compreende o conjunto de operações necessárias para recobrir a superfície de uma peça metálica com a finalidade de aumentar a resistência à corrosão, aumentar a durabilidade e a condutibilidade e melhorar a aparência estética”*. Para isto, se aproveita a ação da corrente elétrica que, ao atravessar uma solução contendo íons metálicos, provoca a redução destes íons em metais que se fixam sobre a peça a galvanizar (processos eletrolíticos). Estas partículas podem ser produzidas, também, diretamente na solução, através de uma reação (processos químicos). A galvanotécnica se divide em duas partes: a galvanoplastia (formação de moldes) e a galvanostegia ou acabamento de metais.

Segundo o CITPAR (1996), galvanoplastia é uma técnica de revestimento de superfície por metais, ligas metálicas ou óxidos que pode ser obtido por processos de eletrodeposição, anodização ou uma reação química. Através destes processos podem ser revestidos materiais metálicos, poliméricos ou cerâmicos. O processo de galvanoplastia é precedido por uma preparação da superfície que pode ser composta pelas seguintes fases: a) polimento; b) desengraxe químico; c) desengraxe eletrolítico; d) decapagem; e) ativação e neutralização.

A atividade de acabamento de metais geralmente consiste numa etapa de acabamento de metais no seu processo de fabricação, pode-se citar automobilística, aeronáutica, elétrica pesada, componentes para construção civil (materiais de acabamento e metais sanitários), eletrodomésticos, mobiliários para cozinhas e escritórios, tubulações industriais e hidráulicas. Uma vez limpa, a peça recebe a camada de revestimento. Para cada metal a galvanizar, existe um banho específico.

Um fluxograma esquemático do processo galvânico, observado a seguir na Figura 2.3, indica os fluxos de materiais e energia.

**Figura 2.3 - FLUXOS DE MASSA E ENERGIA NO PROCESSO GALVÂNICO**



Fonte: COMPANHIA PERNAMBUCANA DE MEIO AMBIENTE, 2001.

Basicamente, o processo de galvanoplastia envolve uma seqüência de banhos consistindo de etapas de pré-tratamento, de revestimento e de conversão de superfície. Entre estas etapas, a peça sofre um processo de lavagem. Desta forma, são originados efluentes líquidos, emissões gasosas e resíduos sólidos que necessitam de tratamento específico. Dependendo dos procedimentos adotados durante o processo, é possível obter-se uma minimização do consumo de água utilizada no processo bem como uma redução no volume de solução arrastada entre processos (COMPANHIA PERNAMBUCANA DE MEIO AMBIENTE, 2001).

Alguns conceitos de Galvanotécnica que conduzem à evolução do conceito que se observa na prática:

“...a galvanotécnica é um método de revestimento por processos químicos e eletrolíticos de superfícies metálicas, plásticas e borracha, com outras superfícies geralmente metálicas, com a finalidade de proteger da ação corrosiva, aumentar a espessura, a dureza e para embelezamento....”

Julio César Valenzuela Gonzales  
Tratamento de Efluentes em Indústrias Galvanotécnicas

“... o ramo da galvanotécnica mostra, atualmente, tantas formas de trabalho que um técnico, mesmo sendo um bom especialista, não poderá ter noção de todos campos específicos...”

Eng. Químico Wilhelm Roggendorf  
Galvanotécnica Prática

“... o conceito galvanotécnica abrange trabalhos mecânicos, químicos e eletrotécnicos de tratamento superficial de metais...”.

Eng. Químico Wilhelm Roggendorf  
Galvanotécnica Prática

“... a galvanotécnica divide-se em duas partes: galvanostegia e galvanoplastia”.

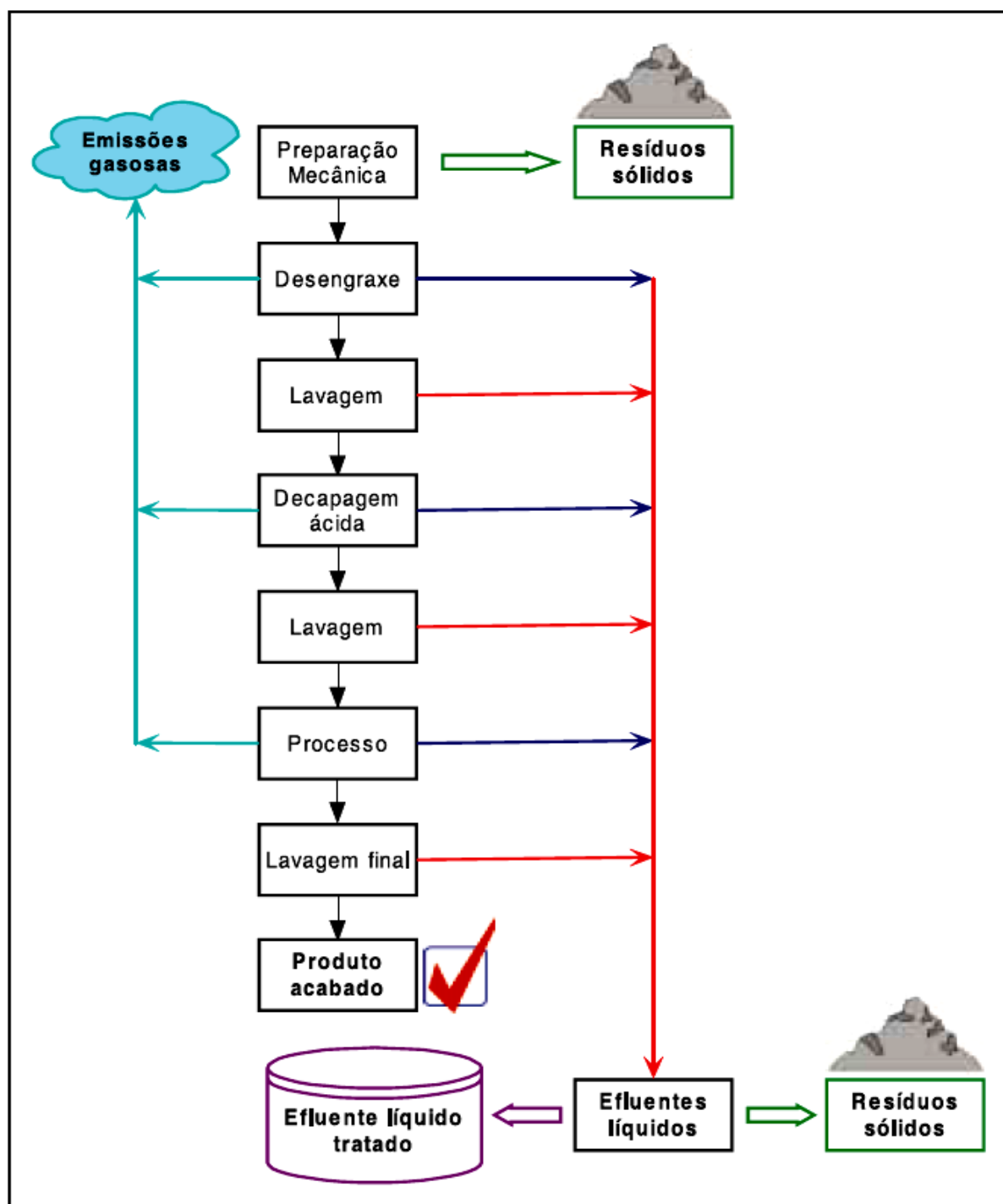
- a galvanostegia é o processo de cobrir uma superfície metálica com uma camada de outro metal.
- A galvanoplastia é o processo de cobrir um objeto, em geral de material isolante, com uma camada metálica...”

Solon Nelson de Souza Guimarães  
Eletroquímica

## **Resíduos de galvanoplastia**

No diagrama mostrado a seguir na Figura 2.4, estão indicados os pontos de geração de poluentes de um processo típico. Os efluentes estão separados por tipo: emissões gasosas, resíduos sólidos e efluentes líquidos.

**Figura 2.4 - GERAÇÃO DE POLUENTES NO PROCESSO GALVÂNICO**



Fonte: COMPANHIA PERNAMBUCANA DE MEIO AMBIENTE, 2001.

Segundo VALENZUELA (1999) os líquidos provenientes das linhas de tratamentos superficiais de metais podem ser agrupados em duas categorias principais: despejos concentrados (periodicamente descartados) e despejos diluídos

(descartados continuamente constituídos por águas de lavagem das peças e dos pisos, purgas de lavadores de gases).

O maior volume de efluentes líquidos está associado ao descarte de águas de enxágüe das peças. O descarte periódico de banhos esgotados representa uma sobrecarga de poluentes ao ambiente, já que este efluente contém substâncias químicas em concentrações elevadas. Além destes, as águas utilizadas na limpeza do chão de fábrica e dos tanques de processo, podem conter uma carga poluidora considerável de produtos químicos e devem ser tratadas como efluentes industriais (BERNARDES et al., 2000).

Tratando-se de galvanoplastia, devido a grande variedade de processos de tratamento superficial de metais, os despejos são de diferentes características físico-químicas, pois podem se apresentar ora ácidos, ora alcalinos; concentrados ou diluídos; contínuos ou descontínuos (LEGG, 1996).

Estes despejos além da segregação, que é sempre necessária e conveniente na maioria dos casos, podem ser submetidos ao processo de equalização, onde se verifica o ganho de consistência ou parcial estabilidade em suas características físico-químicas principais. As estabilizações parciais do pH e da concentração de metais pesados são alguns dos objetivos conjuntos da equalização (LUO, 1997).

As técnicas de precipitação, coagulação, floculação, sedimentação e filtração são utilizadas na produção do lodo galvânico. Segundo PONTE (2002), na etapa de precipitação de metais, o pH é ajustado para uma faixa de valor (normalmente de 8,0 a 9,0) em que as concentrações de metais em solução atendam ao padrão de emissão. A coagulação é o processo de agregação de partículas devido a desestabilização de partículas coloidais e a floculação o transporte das partículas. Para a COMPANHIA PERNAMBUCANA DO MEIO AMBIENTE (20001), são operações realizadas para remoção de sólidos em suspensão e para VALENZUELA (1999), a filtração ou desidratação do lodo, representa a separação de sólidos do líquido e efetua-se, fazendo passar a mistura através de um meio poroso.

Uma vez que o lodo é precipitado, não há soluções técnica e economicamente aceitáveis para equacionar este problema (ESPINHOSA e TENÓRIO, 2000).

A grande maioria dos subprodutos originados dos processos metalúrgicos é considerada desperdício. Embora quantitativamente sejam menos significativos quando comparado aos resíduos sólidos urbanos, o lodo galvânico pode apresentar

qualitativamente um forte risco de impacto ambiental (COUTO, 2000). A sua lixiviação, por parte das águas das chuvas, pode promover a contaminação da cadeia alimentar com metais pesados, tais como cromo e zinco. Devido sua natureza química a biodegradação ou assimilação pelo ambiente não é realizada num espaço temporal compatível com as exigências ambientais de saúde pública (FERGUSON, 1990).

### **Minimização e reciclagem de resíduos em linhas de galvanoplastia**

Segundo BERNARDES et al. (2000), nos processos de galvanoplastia, são gerados diferentes tipos de resíduos, dos quais o lodo galvânico representa a maior parte. Considerando-se que esse lodo é classificado como resíduo perigoso (Classe I / NBR 10004 - Resíduos Sólidos), que as áreas disponíveis para disposição de resíduos perigosos são cada vez menores, que recursos naturais estão cada vez mais escassos e os altos custos dos tratamentos disponíveis, deve-se procurar alternativas de minimização de resíduos com descarga zero ao meio ambiente e reciclagem de água e produtos químicos. O autor recomenda que medidas devem ser tomadas na empresa no sentido de:

- reduzir o volume de efluentes gerados;
- substituir substâncias perigosas e
- recuperar e reutilizar com ênfase em processos de reciclagem dentro da própria fonte geradora.

Apenas efluentes líquidos que não possam ser evitados e não sejam passíveis de reutilização interna ou externa, devem ser encaminhados a uma estação de tratamento de efluentes, que deve funcionar de tal forma que o problema ambiental não seja apenas transferido para o resíduo sólido. (BERNARDES et al., 2000).

Os principais processos de galvanoplastia e os respectivos produtos químicos utilizados com seus efeitos toxicológicos no ser humano são mostrados a seguir no Quadro 2.1.

**Quadro 2.1 - PRINCIPAIS PROCESSOS DE GALVANOPLASTIA E RESPECTIVOS PRODUTOS QUÍMICOS UTILIZADOS E SEUS EFEITOS TOXICOLÓGICOS**

PROCESSO	SUBSTÂNCIA	NATUREZA FÍSICA	EFEITO TOXICOLÓGICO NO SER HUMANO
<b>DESENGRAXAMENTO</b>	<b>(Q - I)</b>	Gasolina	Vapor Líquido Irritação, Dermatite, SNC, Carcinogênico animal
		Querosene	Vapor Líquido Irritação, Dermatite, Pulmão, Carcinogênico animal
		Tricloroetileno	Vapor Líquido Irritação, Dermatite, SNC, Fígado
		Tetracloroetileno	Vapor Líquido Irritação, Dor de cabeça, SNC, carcinogênico animal
	<b>(Q - I) (E - I)</b>	Hidróxido de sódio (soda cáustica)	Solução Aquosa Névoa Alcalina Irritação, Queimadura, Pulmão,
		Hidróxido de potássio	Solução Aquosa Névoa Alcalina Irritação, Corrosão (ulceração).
<b>DECAPAGEM ÁCIDA</b>	<b>(Q - I)</b>	Ácido Clorídrico ou Muriático	Gás Névoa Ácida Líquido Irritação, Dermatite, Pulmão, Asfixia, Corrosão, Morte (por inalação, Câncer)
		Ácido Sulfúrico	
		Ácido Nítrico	
		Ácido Fluorídrico	
<b>COBREÇÃO (E)</b>	Sais de Cobre	Névoas	Irritação, Dermatite
		Sais de Cianeto (cianeto de sódio, de potássio, de cobre)	Gás, Névoa Solução Aquosa Sólido Irritação, SNC, Pulmão, Tiróide, Morte devido à alta concentração de gás cianídrico
<b>NIQUELAÇÃO (E)</b>	Sais de Níquel	Névoa Solução Aquosa	Irritação, Dermatite, Ulceração do septo Nasal, Câncer
<b>CROMAÇÃO (E)</b>	Ácido Crômico	Névoa	Irritação, Dermatite, Ulceração e perfuração do septo Nasal, Câncer

Legenda: (Q - I) - Químico ou Imersão (E - I) - Eletrolítico (E) – Eletrodeposição  
SNC – Sistema Nervoso Central

Fonte: Norma Regulamentadora NR –15 – Ministério do Trabalho e Emprego, 2001

## **Medidas de minimização de efluentes e resíduos**

Considerando-se que a água utilizada na lavagem de peças em uma linha de galvanoplastia tornar-se-á um efluente a ser tratado, a redução do consumo de água irá reverter na diminuição do volume de efluentes, o que representa grande economia. Assim, através de pequenas alterações na linha, pode-se obter uma importante minimização de efluentes e resíduos, destacando-se algumas medidas para minimizar efluentes e resíduos:

- Substituição de processos ou componentes problemáticos - uma diminuição de quantidade de lodo gerado no tratamento convencional de efluentes e/ou um processo mais simples podem ser obtidos pela substituição de processos ou componentes problemáticos, devendo-se procurar processos alternativos que não contenham compostos de cromo hexavalente, cianeto e complexantes. Por exemplo, deve-se evitar a utilização de desengraxantes à base de cianeto. Outras possibilidades de substituição de banhos são: utilização de zinco ácido ou alcalino sem cianeto, zinco em substituição ao cádmio, níquel em lugar de cobre com cianeto. Desta forma, algumas etapas do tratamento poderão ser eliminadas, gerando-se economia de produtos químicos (adição de redutores/oxidantes) e menor volume de lodo (BERNARDES et al., 2000).

- Aumento da vida útil dos banhos – a vida útil dos banhos utilizados em processos de galvanoplastia está limitada em função da diminuição excessiva de compostos químicos ativos ou de impurezas introduzidas no processo. Em função de métodos adequados de análise química, durante muitos anos foram feitas adições e reforços em banhos de galvanoplastia com base na experiência do operador. Atualmente, técnicas de análise mais precisas permitem um controle analítico regular, o que faz com que um banho só seja descartado em condições extremas e que reforços sejam adicionados apenas quando realmente necessário. Impurezas são adicionadas ao banho através da decomposição química de certos constituintes, da própria peça, da pureza dos produtos químicos utilizados, da água adicionada, do ar e ainda pelo arraste da etapa anterior. Para o tratamento de banhos visando o aumento de vida útil são aplicados, entre outros, processos para remoção de íons metálicos, sais insolúveis, produtos orgânicos, etc. Assim, pode-se utilizar: tratamento químico; processos de filtração; tratamento com carvão ativado; eletrólise e tratamento através de membranas entre outros (BERNARDES et. al., 2000).



- Diminuição do arraste do banho – o mais importante parâmetro que influencia na lavagem é o arraste. Corresponde ao volume de solução que é aderido à superfície das peças e transportado por estas aos banhos subsequentes, contaminando-os. A quantidade de solução arrastada depende de muitos fatores como por exemplo: a forma geométrica do suporte e das peças que serão galvanizadas e a viscosidade da solução eletrolítica do processo. Uma parte da solução do processo, assim como produtos químicos são perdidos devido ao arraste, daí a importância de sua redução. Pela redução consegue-se economizar os produtos químicos, diminuir o consumo de água necessária para uma lavagem de qualidade e evitar a contaminação dos banhos subsequentes (SCHELLE, 1998).

- Aumento do tempo de gotejamento – através da elevação do tempo de gotejamento para 15 ou 20 segundos, o arraste pode ser reduzido em 20%. Para efetuar esse aumento, deve-se observar, no entanto, que o posicionamento da peça na gancheira é de fundamental importância. Na Figura 2.5, observa-se a grande quantidade de líquido que escoar de uma peça recém retirada de um banho e posicionada, levemente, inclinada (COMPANHIA PERNAMBUCANA DO MEIO AMBIENTE, 2001).

**Figura 2.5 – OTIMIZAÇÃO DA FORMA DE PENDURAR AS PEÇAS**

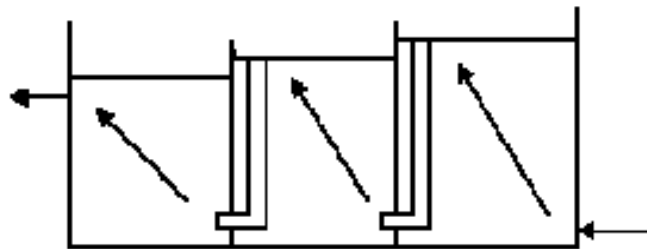


Fonte: COMPANHIA PERNAMBUCANA DO MEIO AMBIENTE, 2001.

- Lavagem adequada das peças - dentre as técnicas de lavagem pode-se citar a lavagem em água corrente (simples ou em cascata), lavagem em água parada (em batelada) e com borrifadores de água. Como regra geral uma lavagem em uma só

etapa não é suficiente para alcançar-se um critério de lavagem adequado com baixo consumo de água. A experiência tem demonstrado que uma lavagem tripla em contracorrente (cascata) já é suficiente. A Lavagem em cascata, representada na Figura 2.6, é uma lavagem corrente especial, nela a mesma água é utilizada em vários banhos, enquanto que na lavagem corrente tem-se só um banho (PONTE, 2002).

**Figura 2.6 – REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA LAVAGEM EM CASCATA**



Fonte: PONTE (2002).

- Utilização de tanques para recuperação de banhos - quando os banhos utilizados são quentes a utilização de tanques intermediários de recuperação pode ser muito importante. Ao longo do dia ocorre uma certa evaporação em banhos quentes (desengraxes, niquelagens, cromagens, cobreagens, latonagens). Esta evaporação se dá em função da temperatura do banho e da sua área superficial e faz com que o nível do banho tenha que ser repostado periodicamente. Instalando-se tanques com água parada, nos quais as peças mergulham antes de serem propriamente lavadas, pode-se repor os banhos com o conteúdo destes tanques, pois a concentração dos elementos do banho nesta água irá aumentando à medida que as peças vão sendo mergulhadas (BERNARDES et al., 2000).

- Distância entre tanques - nas linhas automáticas ou semi-automáticas não há espaços entre os tanques, não caindo pingos no chão. O mesmo não acontece nas linhas manuais, onde a distância entre os banhos e águas de lavagem pode ser de metros. Nestas condições as perdas podem ser significativas, além de gerar efluentes mistos quando da lavagem do chão. Recomenda-se o uso de rampas de respingo que são, geralmente, placas de materiais poliméricos, utilizadas entre banhos para coletar os respingos normais que ocorrem durante o transporte de uma peça de um banho para o seguinte. Essas rampas possibilitam a recuperação da porção de reativo que seria perdida para o solo. Um exemplo de aplicação de rampa

está apresentado na Figura 2.7, onde se observa o retorno da solução, arrastada pela peça, para o tanque inicial (COMPANHIA PERNAMBUCANA DO MEIO AMBIENTE, 2001).

**Figura 2.7 – RAMPA DE RESPINGOS REDIRECIONANDO O FLUXO DE VOLTA AO TANQUE**



Fonte: COMPANHIA PERNAMBUCANA DO MEIO AMBIENTE, 2001.

- Utilização de bolas de estireno - estas bolas, colocadas sobre os banhos quentes, são de grande utilidade, tanto do ponto de vista do consumo de energia, como do ambiente de trabalho. No caso da cromagem, em especial, as bolas permitem reduzir consideravelmente as perdas de ácido crômico para a atmosfera.

Em caso de utilização da técnica convencional de tratamento é importante considerar quais serão as possibilidades de utilização do lodo galvânico, de tal forma que se evite a geração de um lodo que tenha que ser necessariamente colocado em aterros por falta de possibilidades economicamente viáveis de reaproveitamento (SCHNEIDER et al., 2001).

A maioria dos metais é removida do efluente na forma de hidróxidos. Recém precipitados, os hidróxidos ocupam um volume muito grande e contêm alta porcentagem de água. A eliminação destes resíduos constitui-se atualmente num dos maiores problemas a serem resolvidos, uma vez que não podem ser simplesmente levados ao solo sob o perigo de vir a contaminar lençóis de águas subterrâneas. No sentido de minimizar os impactos causados por estes resíduos, CESTA (1995), propõe:

- a calcinação do resíduo transformando-o em óxidos e posterior reprocessamento metalúrgico;
- a recuperação dos metais por processos químicos, obtendo-se sais que eventualmente poderiam ser reaproveitados nos processos ou comercializados;
- a remoção dos metais por sistema de eletrólise.

### 2.2.1 Lodo Galvânico

Os processos de galvanoplastia geram diferentes tipos de resíduos, dos quais o **lodo galvânico** é o mais representativo. Trata-se de um processo produtivo geralmente caracterizado por uso excessivo de energia para redução de metais e aquecimento de banhos, excessivo consumo de água para enxágüe, gerando um grande volume de águas contaminadas, emissões atmosféricas através das perdas por vapor em banhos aquecidos e geração de aerossóis, e descarte de banhos com grandes quantidades de metais contaminantes, caracterizando um alto impacto ambiental (SCHNEIDER, BETTIN e PARISE JÚNIOR, 2000).

Quando se refere a resíduo galvânico esta se considerando os resíduos industriais oriundos das unidades de Tratamento de Superfície como: eletrodeposição em condutores (metais) e não condutores (ABS), fosfatização, anodização, oxidação e circuito impresso ou nas estações de tratamento de efluentes gerados nestas unidades.

Estes resíduos podem ser constituídos de lodos de precipitação das soluções galvânicas (banhos), do material retido nos sistemas de filtragem dos banhos, de soluções descartadas por contaminação e do lodo formado nas estações de tratamento dos efluentes por processos físico-químicos.

Em função do processo de Tratamento de Superfície que consiste ou na deposição de um metal sobre uma superfície ou no ataque de uma superfície metálica, os resíduos galvânicos são constituídos basicamente de soluções contendo altas concentrações de um metal ou lodos que contém uma mistura de metais pesados precipitados normalmente na forma de hidróxidos.

Assim sendo, serão chamados genericamente de resíduos galvânicos os resíduos contendo metais pesados, gerados em segmentos industriais, classificados segundo a NBR 10004 em Resíduos Perigosos (classe I).

Para se ter idéia do problema ambiental que representa a geração de resíduos galvânicos, serão citados alguns dados obtidos do órgão ambiental do estado de São Paulo – CETESB (2001).

*“O estado de São Paulo gera aproximadamente 234.000 toneladas por ano de resíduos industriais, destes”:*

- 64.000 toneladas são lançadas nos esgotos ou encaminhadas para a disposição em aterros sanitários e lixões particulares ou oficiais;
- 60.000 toneladas são estocadas, a maior parte em tambores ou lagoas;
- 110.000 toneladas passam por algum tipo de tratamento como: incineração, co-processamento, diluição em micro nutriente ou tratamentos intermediários.

Os resíduos galvânicos, sendo considerados perigosos, exigem tipos de tratamentos diferenciados e disposições tecnicamente adequadas.

Independentemente dos tipos de material que os constitui, os lodos devem ser tratados ou dispostos em instalações localizadas dentro da própria indústria ou fora dela e transportados dos locais de geração até essas instalações. Existem métodos de tratamento e destinação de lodos, sendo que um dos mais usados é a disposição em aterros industriais. Muito embora, em alguns casos particulares, seja possível dispor em aterros resíduos com teor de umidade superior a 85%, geralmente só se aceitam materiais com baixo teor de umidade e com uma certa capacidade de suporte. Os métodos mais comumente utilizados para desidratação de lodos são a centrifugação, os filtros-prensa, a filtração a vácuo e os leitos de secagem (SCHNEIDER et al., 2001).

Na Região Nordeste do Rio Grande do Sul, “pólo metal-mecânico” do Estado, o alto grau de desenvolvimento é evidenciado, entre outros fatores, pelo crescimento industrial acelerado e competitividade de suas indústrias, que a tem projetado nos cenários estadual, nacional e internacional. Neste contexto, se por um lado, o progresso industrial trouxe consigo o crescimento econômico, por outro, trouxe também os problemas causados pela industrialização. Assim, a região assume, igualmente, destaque para a produção em grande escala de resíduos potencialmente perigosos, a exemplo dos lodos galvânicos. Quando se trata de avaliar os impactos ambientais causados pelas atividades industriais, bem como a busca de soluções através de tecnologias para a recuperação, reuso, reutilização ou o tratamento dos resíduos gerados, torna-se necessária uma avaliação quali-

quantitativa da geração, manejo e destinação final destes resíduos, situação que pode ser alcançada por diagnósticos ambientais. Relativos a este assunto existem pouca ou nenhuma informação oriunda de investigação direta, apesar dos resíduos galvânicos apresentarem um potencial significativo de contaminação ambiental (SCHNEIDER, BETTIN e PARISE JÚNIOR, 2000).

### **Caracterização do lodo galvânico**

O lodo galvânico gerado no sistema de tratamento de efluentes apresenta em geral 65 a 70% de água, após passar por um filtro-prensa. Em sua composição estão presentes compostos químicos em diferentes formas: hidróxidos, óxidos hidratados e sais dos metais das linhas de galvanoplastia em questão (alumínio, cádmio, chumbo, cobre, cromo, estanho, ferro, níquel e zinco). Sais insolúveis de ferro com molibdato, vadanato e wolframato podem estar presentes quando a linha possui banhos de decapagem de metais preciosos. Carbonatos, sulfatos e fosfatos de cálcio costumam estar presentes quando a neutralização é realizada com CaO. O lodo pode ainda conter materiais inertes, provenientes de silicatos alcalinos dos banhos de limpeza, de contaminações do óxido hidratado de cálcio, utilizado para neutralização, bem como de impurezas em geral. Complexos de metais com cianeto podem ainda estar presentes durante a oxidação de cianeto com compostos clorados formando-se compostos metálicos insolúveis e não oxidáveis como o ferrocianeto de zinco (SCNEIDER et al., 2001).

### **Possibilidades de tratamento do lodo galvânico**

Segundo BERNARDES et al. (2000), são utilizados processos hidrometalúrgicos ou pirometalúrgicos para o tratamento de lodos galvânicos. Considerando-se o grande conteúdo de água do lodo (65-70%) existe a possibilidade de recuperar os materiais presentes através de processos hidrometalúrgicos, evitando-se, assim, custos de secagem. Mas processos de lixiviação e extração de metais só foram testados em laboratório e não foram aplicados industrialmente. Para separar metais por processos hidrometalúrgicos, com a seletividade adequada, necessita-se de muitas etapas de processo, além da possibilidade de geração de novos lodos / efluentes. Assim, estes processos tornam-se antieconômicos para lodos mistos. Por outro lado, processos pirometalúrgicos são menos restritivos e têm sido mais utilizados. As primeiras etapas do processo

representam uma secagem ou calcinação para retirada da água. Com isso, pode-se diminuir o volume do lodo a ser disposto. A separação mecânica de água em um filtro-prensa leva a uma redução de volume do lodo de mais de 90%. Entretanto, o conteúdo de água permanece em 65 a 70%. As águas de absorção e de hidratação só são separadas por secagem. Secando-se o lodo saído do filtro-prensa, pode-se alcançar uma nova diminuição de volume de até 60% (transformação dos hidróxidos metálicos presentes no lodo em óxidos). Uma secagem pode ser importante também para tornar processos de reciclagem economicamente viáveis, pois, considerando-se o volume de água dos lodos, as concentrações de metais representam um terço.

Ainda segundo BERNARDES et al. (2000), no caso do lodo conter cromo, deve-se considerar que uma secagem/calcinação pode oxidar o cromo III presente a cromo VI solúvel, o que transforma o lodo calcinado em um resíduo ainda mais perigoso. Após uma secagem/calcinação pode-se recuperar os metais através de processos de fundição, obtendo-se uma liga metálica para reaproveitamento, uma escória inerte e um pó recuperado nos filtros, que irá conter zinco, chumbo e cádmio. De acordo com a composição do lodo e o poder redutor do forno utilizado, pode-se obter uma liga de cobre-níquel ou uma liga ferrosa. Processos industriais de fundição de lodo já estão sendo realizados: fundição em forno elétrico, fundição em forno rotativo, fundição com plasma. Cada um destes processos pretende obter uma determinada liga metálica e por isso apresenta restrições quanto à composição da matéria prima a ser adicionada. Essas restrições na composição tornam a reciclagem de lodos galvânicos mistos por fundição um processo difícil. Dentro dos objetivos de uma galvanoplastia não está a produção de um lodo galvânico de determinada composição, e sim a obtenção de peças dentro da qualidade exigida pelo cliente.

Para reduzir riscos ambientais e recuperar metais pesados para reuso na indústria, várias técnicas de hidrometalurgia tem sido desenvolvidas para possibilitar o tratamento de lodos. Visando a seletividade e recuperação máxima de muitos metais presentes no lodo, estas tecnologias são freqüentemente baseadas na combinação de métodos relativamente caros e difíceis tais como: extração líquido-líquido, troca iônica, destilação e separação eletroquímica (CHMIELEWSKI; URBANSKI e MIGDAL, 1997; AJMAL; RAO e SIDDIQUI, 1996; JHA; KUMAR e SINGH, 2001; RAO e AJMAL, 1996). Entretanto, devido ao alto investimento e custo operacional, estas tecnologias estão longe de serem aplicadas, sendo testadas

somente em escala laboratorial ou piloto (JANDOVÁ; STEFANOVÁ e NIEMCZYKOVÁ, 2000).

### **Resumo de trabalhos de pesquisas sobre tratamento com resíduo galvânico**

As linhas de pesquisas com lodo galvânico mais recentes tem dado preferência aos processos pirometalúrgicos, considerando lodos mistos com pouca ou nenhuma preocupação com a geração do resíduo.

#### **I. ESTUDO DOS EFEITOS DA CARBONATAÇÃO ACELERADA NAS PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DE RESÍDUOS GALVÂNICOS SOLIDIFICADOS EM MATRIZES DE CIMENTO**

A indústria galvânica é uma tipologia industrial que se encontra em evidência no Estado de Minas Gerais devido ao seu potencial poluidor. A tecnologia da solidificação/estabilização (S/E) utilizando matrizes de cimento tem demonstrado ter uma boa compatibilidade para o tratamento de metais pesados, baseando-se na formação de uma matriz de silicato ou aluminosilicato, dentro da qual os componentes dos resíduos são incorporados. Contudo, observou-se que nem sempre a qualidade do produto solidificado é a ideal, necessitando aprimorar os mecanismos de fixação dos diferentes componentes do resíduo. O trabalho, apresenta um estudo do uso da carbonatação acelerada durante a solidificação de um resíduo metálico com cimento Portland simples e escória de alto forno como agentes solidificantes submetidos a dois regimes de cura (ambiente e  $\text{CO}_2$ ). A investigação resultou nas seguintes observações quanto às propriedades físico-químicas: um acréscimo de 86% da resistência à compressão; o desaparecimento da etringita e um alto teor de calcita frente a uma matriz modificada; e finalmente os testes de lixiviação evidenciaram que as amostras submetidas a carbonatação acelerada apresentaram uma melhor retenção dos metais em questão, sugerindo que as novas interações químicas devido à presença de  $\text{CO}_2$  podem aumentar o desenvolvimento de uma relação complexa entre porosidade e permeabilidade, permitindo uma melhor fixação de certos metais (LANGE e SCHWABE, 1999).

#### **II. INCORPORAÇÃO DE RESÍDUOS DE GALVANOPLASTIA NA FORMULAÇÃO DE PIGMENTOS INORGÂNICOS À BASE DE Fe, Cr e Zn.**

O lodo proveniente do tratamento de efluentes do processo de galvanoplastia tem recebido particular atenção devido à natureza de sua constituição baseada em metais alcalinos e de transição. O descarte ou estocagem inadequada deste resíduo



poderá causar danos ao meio ambiente e a saúde. O trabalho propõe uma alternativa para a inertização dos resíduos galvânicos incorporando-os na formulação de pigmentos inorgânicos. Geralmente estes pigmentos inorgânicos são formados por óxidos metálicos que após tratamento térmico formam fases cristalinas estáveis. O lodo foi classificado como classe II –não-inerte, através da realização de testes de lixiviação e solubilização conforme NBR10004. Para a incorporação do lodo na formulação dos pigmentos inorgânicos, este foi caracterizado por técnicas de análise química elementar como fluorescência de raios-X e espectroscopia de absorção atômica, e por meio de técnicas como termogravimétricas e difração de raios-X. Após a caracterização do resíduo, este foi incorporado a uma mistura de óxidos metálicos para obtenção do pigmento inorgânico. A formação do pigmento foi acompanhada através de difração de raios-X, onde foi observada a formação de fases espinélicas contendo os metais Fe, Cr e Zn. O pigmento foi caracterizado por meio de microscopia eletrônica de varredura, distribuição do tamanho de partículas a laser, análise térmica diferencial e termogravimétrica. Os pigmentos obtidos foram aplicados em substratos cerâmicos para realização de testes colorimétricos e avaliação do comportamento térmico durante a queima. Os pigmentos calcinados por um ciclo de 8 horas formaram fases espinélicas cristalinas, provocando a inertização dos metais. Foi possível incorporar até 20% do resíduo de galvanoplastia na produção de pigmentos inorgânicos a base de Fe, Cr e Zn, sem que as características e qualidades fundamentais dos mesmos fossem alteradas (MILANEZ, 2003).

### III. INCORPORAÇÃO DE RESÍDUO GALVÂNICO EM VIDRO SILICATO OBTIDO A PARTIR DE FINOS DE SÍLICA.

A inertização por vitrificação é uma opção tecnológica para o tratamento de RSG, ambientalmente nocivos por conter metais pesados. Utilizando-se RSG, classe I (ABNT), este trabalho apresenta um estudo sobre a incorporação destes resíduos em matriz de vidro silicato partindo-se de matérias-primas de baixo custo, entre elas resíduo de sílica de filtros-manga e finos de feldspato. Realizando-se modificações na composição básica dos vidros soda-cal obteve-se vidros com até 40% em massa de RSG adicionado. Os vidros obtidos após fusão a temperaturas de até 1500°C foram recozidos (500°C/2h) e caracterizados utilizando-se as técnicas de FRX, DRX, ATD/ATG e ensaios de resistência eletrolítica, resistência ao ataque ácido e ao

ataque alcalino. Estudou-se a formação de fases cristalinas, temperaturas de transição vítrea e estabilidade do produto obtido quando exposto a ambientes agressivos (SILVA e CASTANHO, 2004).

#### IV. RESÍDUOS INDUSTRIAIS UTILIZADOS NA FABRICAÇÃO DE VIDROS

Um material danoso para o meio ambiente e perigoso para o ser humano pode ser utilizado na fabricação de vidros e revestimentos cerâmicos. O resíduo gerado por indústrias de galvanoplastia e de material cerâmico foi transformado em vidro em uma pesquisa do CCTM do IPEN. Na composição do material entra até 70% de resíduo sólido.

Em uma indústria de galvanoplastia, processos de niquelação e revestimento geram acúmulo de metais na água, que serão precipitados na forma de lodo. Esse lodo galvânico atualmente é prensado e levado a aterros sanitários. A proposta da pesquisa é tornar o resíduo inerte, vitrificando-o. O pó de sílica produzido pela indústria cerâmica também é um componente danoso que pode causar silicose, doença causada pela excessiva concentração do material nos alvéolos pulmonares. Um alerta da FUNDACENTRO em 2002 apontou seis milhões de trabalhadores brasileiros expostos ao material que corriam o risco de adoecer ou morrer.

A falta de dados consolidados sobre resíduos industriais pode dificultar a solução do problema, mas o certo é que as empresas que o produzem acabam gerando um passivo ambiental que tende a crescer, a tendência é que esse passivo chegue a valores comparáveis ao do patrimônio da empresa.

O vidro obtido, com qualidade superior ao vidro comum e mais resistente a intempéries, trouxe outro aspecto importante: economia de energia, já que chega a boas condições de trabalho a 1.350 graus Celsius, enquanto que o atualmente comercializado atinge as mesmas características a 1.550 graus Celsius.

Na vitrificação, ficam retidos os metais pesados. Pode-se alterar a cor do vidro mudando sua composição. Várias já foram testadas, inclusive a mistura dos resíduos gerados pelos dois segmentos industriais. O resíduo da indústria metalúrgica funciona como um modificador da cor, textura e resistência, enquanto o resíduo da indústria cerâmica serve como matéria-prima.

O estudo e desenvolvimento de processos voltados a inertização e incorporação de resíduos sólidos industriais já se constituem em uma linha de pesquisa.

Para a pesquisadora MELO (2004), transformar os materiais em novos produtos é um desafio. *"Se as indústrias querem trabalhar por uma imagem positiva perante a população, devem fazer algo concreto em prol do meio ambiente. E isso não é só cuidar de áreas verdes. É também não sujar, não degradar"*.

O vidro produzido já está sendo objeto de patente. Um doutorado em desenvolvimento estuda a estrutura do material, que superou a expectativa dos pesquisadores. O passo seguinte é estudar a fabricação de pastilhas de vidro e esmalte cerâmico a partir do material, que podem ser empregados, por exemplo, em revestimentos de paredes. Outras aplicações propostas são a fabricação de recipientes mais resistentes de vidro e até de corantes, já que a coloração obtida foi bastante variada (MELO, 2004).

#### V. MINIMIZAÇÃO E RECICLAGEM DE LODO GALVÂNICO E POEIRA DE JATEAMENTO

A cultura crescente da Produção Mais Limpa, buscando técnicas de Minimização de Resíduos, traz à tona o grande desperdício que tem sido o descontrole nos pontos geradores de resíduos, bem como o custo de envio e manutenção destes em aterros industriais controlados. Através da implantação de um Plano de Gerenciamento de Resíduos Sólidos dentro de uma indústria galvanotécnica, foi possível identificar, quantificar e minimizar o volume dos resíduos gerados e destiná-los para locais apropriados. Dentre os resíduos gerados, os que foram considerados tóxicos, receberam um estudo diferenciado com o objetivo de encontrar meios de reusá-los ou mantê-los em uma forma mais segura na sua disposição final.

Foi desenvolvido um novo tipo de cerâmica baseado nestes resíduos de processo galvânico – lodo de galvanização eletrolítica e poeira de vidro, usado na limpeza mecânica das peças (resíduos de microesfera de vidro), combinados com areia de fundição e argila natural. Todos esses quatro elementos são misturados em proporções de peso mais ou menos equivalentes. A composição obtida com esta mistura de resíduos e argila permitiram obter uma alta resistência à flexão (até 13.5 MPa), baixos valores para absorção de água (0.85 – 1.54%), solubilidade (Cr, Fe, Ni e Cu < 0.05 ml/l, Zn e Al < 0.10 ml/l) e lixiviação (Cr e Ni < 0.05 mg/l, Zn < 0.10, Fe = 0.06 mg/l). Foram feitos ensaios de FRX, DRX e MEV de todos os componentes originais, as suas composições e as estruturas do produto final obtido, os quais explicam as propriedades alcançadas das cerâmicas. Baixos níveis de lixiviação

(bem abaixo dos padrões), alta resistência química em meios alcalinos e ácidos das novas cerâmicas permite seu uso para fabricação de tijolos e revestimento de pisos, prioritariamente destinados para indústrias químicas. Além disto, os fatores econômicos da eliminação total do resíduo galvânico são aspectos fortes e vantajosos para a utilização da nova cerâmica (BORG, 2005).

### 2.2.2 Alternativas de Destinação de Resíduos Galvânicos

Com o intuito de resolver ou minimizar o problema, o mercado dispõe de algumas alternativas para o tratamento destes resíduos.

O que diz a Norma?

#### Tratamento e Destinação Sugeridos para Alguns Resíduos Perigosos

Em virtude da extrema diversidade dos tipos de resíduos perigosos e da grande faixa de variação da concentração de seus constituintes, não existe uma regra geral para determinar qual processo de tratamento ou de disposição final é o mais adequado para um resíduo em especial.

Na escolha de um método de tratamento ou de disposição final será absolutamente necessário conhecer em detalhe as características do resíduo, sua origem, seus constituintes e a faixa de variação desses constituintes. Como esse conhecimento é muitas vezes impraticável são indispensáveis ensaios prévios da eficiência do processo e estudos de sua viabilidade técnico-econômica

Os processos de tratamento têm como objetivo submeter o resíduo a reações físicas, químicas ou biológicas para fazer com que o mesmo perca suas características de periculosidade, para redução de volume ou mudança de alguma propriedade física ou química.

Todos os métodos quando aplicados geram uma quantidade maior ou menor de rejeitos que, dependendo de suas características, deverão ser dispostos em um aterro industrial ou em um aterro sanitário. Por exemplo: entende-se a incineração como um tratamento físico-químico (oxidação controlada a altas temperaturas) que gerará cinzas e pós ou lodos de sistemas de controle de poluição atmosférica, os quais deverão ser dispostos em um aterro industrial.

Apenas a título informativo, o Quadro 2.2 apresentada a seguir, relaciona alguns resíduos perigosos, indica alguns métodos sugeridos de tratamento e destinação.

A adoção de qualquer um desses métodos, em um caso específico, deve ser muito bem estudado e discutido com o órgão de controle ambiental.

**Quadro 2.2 – MÉTODOS DE TRATAMENTO E DESTINAÇÃO DE RESÍDUOS PERIGOSOS.**

<b>Tipo de Indústria</b>	<b>Código do Resíduo</b>	<b>Descrição</b>	<b>Constituintes</b>	<b>Tratamento ou Destinação</b>
Genérica	F 006	Lodos de tratamento de efluentes líquidos provenientes de operações de eletrodeposição.	Cádmio, cromo hexavalente, níquel, cianeto (complexo).	Tratamento químico. Solidificação, fixação química ou encapsulamento - aterro industrial.
Genérica	F 007	Soluções exauridas de cianeto proveniente de operações de galvanoplastia.	Cianeto (sais)	Tratamento químico
Genérica	F 017	Resíduos e lodos de tinta proveniente da pintura industrial.	Cádmio, cromo, chumbo, cianeto, tolueno, tetracloroetileno.	Solidificação, fixação química, encapsulamento ou incineração, dependendo do teor de solventes - aterro industrial.
Genérica	F 018	Lodos originados no sistema de tratamento de efluentes líquidos da pintura industrial.	Cádmio, cromo, chumbo, cianeto, tolueno, tetracloroetileno.	Solidificação, fixação química, encapsulamento ou incineração, dependendo do teor de solventes - aterro industrial.
Genérica	F 019	Lodos de tratamento de efluentes líquidos provenientes do revestimento do alumínio por conversão química	Cromo hexavalente, cianeto (complexo).	Solidificação, fixação química, encapsulamento - aterro industrial.

Os métodos apresentados não são os únicos existentes e, dependendo das características de cada resíduo em particular, podem não ser os mais apropriados, devendo ser encarados com as devidas reservas. Servem, também, como uma primeira possibilidade de tratamento ou de destinação a ser estudada.

#### 2.2.2.1. Aterro industrial.

Os aterros para resíduos, tanto para domésticos quanto para industriais são, no Brasil, as obras de disposição de tecnologia mais conhecida (HANDA e SCHILLING, 2003). Fundamenta-se na abertura valas no solo, onde o resíduo é depositado no fundo, compactado e posteriormente recoberto com terra.

Os resíduos a serem dispostos devem ter suas características físico-químicas e infecto-contagiosas muito bem definidas, bem como as condições hidrogeológicas do terreno. O conhecimento das características da área e dos resíduos condicionam a escolha de forma do aterro, dos materiais (que devem ser compatíveis com os resíduos), o projeto dos sistemas de impermeabilização, de coleta e tratamento do percolado, de monitoramento, os planos de segurança e a própria operação do aterro (HANDA e SCHILLING, 2003).

Este tipo de disposição é alvo de resistência, diante da possibilidade de uma contaminação do aquífero e do solo. Nos EUA e Europa em geral, os aterros são vistos com restrições, por não serem caracterizados como forma de tratamento, pois acreditam que o solo é uma entidade viva e como tal deverá ser tratada. Uma concentração elevada de elementos tóxicos em um determinado local fatalmente o levará à morte.

Após acidente com resíduos químicos como o de "Lovel Canal", nos Estados Unidos (PAWLOWSKY, 2004), as resistências se intensificaram para este tipo de disposição. Os locais para aterros estão cada vez mais escassos, além dos mesmos serem encarados como forma de perpetuação do passivo ambiental de alto risco, o resíduo fica em baixo da terra eternamente.

### **Aterro classe I**

Destina-se a resíduos perigosos, não reativos e não inflamáveis, com baixo teor de solventes, óleos ou água como por exemplo borras de retifica, borras de tinta com baixos teores de solventes e cinzas de incineradores.

Com o objetivo de minimizar o risco de contaminação do lençol freático, devido à possibilidade de infiltração provocada pela incidência de chuva na área de operação, os aterros para resíduos perigosos são dotados de cobertura metálica, conforme demonstrado na Figura 2.8, que impede o escoamento das águas pluviais para o seu interior e evita a formação de líquidos percolados e um sistema de dupla impermeabilização protege o solo e os lençóis de água subterrânea do contato com o percolado gerado que, ao ser captado pelo sistema de drenagem de líquidos, é encaminhado para tratamento.

**Figura 2.8 – VISTA AÉREA - ATERRO INDUSTRIAL CLASSE I**



Fonte: [essencis.com.br/serv\\_atr.sap](http://essencis.com.br/serv_atr.sap)

### **Restrições ao uso de aterros**

Desde 1991, há uma diretiva da União Européia que recomenda o aterro apenas como última opção para destinação de resíduos (FURTADO, 2005). Em 1999, outra diretiva recomendou a proibição de se colocar lixo orgânico em aterro sem tratamento prévio a partir de 2005, o que encarece e muitas vezes inviabiliza essa tecnologia. Existem ainda várias outras disposições, com restrições progressivas quanto à disposição de resíduos orgânicos industriais e domésticos, que começam a surgir nos países membros.

O caso mais radical ocorre na Alemanha, onde a partir de julho/06 foi proibida a destinação de resíduos orgânicos industriais e residenciais em aterros. Apenas continuarão legalizados os voltados para as cinzas dos sistemas de incineração de resíduos orgânicos que, por serem mineralizados são inofensivos ao solo. Também na Áustria a restrição está em alta, culminando com a adição de uma taxa de 90 euros por tonelada de resíduo destinado em aterro, além do preço normal cobrado pela disposição. Taxas similares à austríaca devem se replicar em toda a União Européia, segundo explica Francisco Leme, em entrevista a Química e Derivados (FURTADO, 2005) *"Os europeus querem incentivar a valorização dos resíduos, principalmente como fonte de energia, pois sabem que o aterro é uma bomba-*

*relógio, que pode explodir nas próximas gerações. Há projetos da União Européia para criar taxas entre 70 e 90 euros por tonelada aterrada e de deixar progressivamente de dispor resíduos orgânicos".*

Segundo FURTADO (2005), nos Estados Unidos, a agência ambiental EPA coloca o aterro como última opção para resíduos industriais, no final de uma cadeia hierárquica que começa com a redução na geração, passa pela reciclagem e depois pela combustão. Na Ásia há incentivo às soluções térmicas (o Japão co-processa 25 milhões de t/a de resíduos e 80% de todo o seu lixo é destruído termicamente).

A preocupação mundial tem a ver tanto com a desconfiança de que as impermeabilizações dos aterros no longo prazo venham a ceder, o que não é de todo impossível caso a sua operação não seja bem gerenciada, quanto com a indisponibilidade de novos terrenos apropriados.

#### 2.2.2.2 Incineração

É um processo de oxidação térmica sob alta temperatura no qual ocorre a decomposição da matéria orgânica (resíduo), transformando-a em uma fase gasosa e outra sólida.

Através de forno rotativo pode-se tratar todo material proveniente de processo industrial na forma de rejeitos, sub-produtos ou, ainda, produtos acabados que apresentem periculosidade conforme a Norma Brasileira 10004.

As cinzas são dispostas em aterros controlados e licenciados, os efluentes líquidos são encaminhados para uma estação de tratamento, onde 80% retorna ao processo, e os gases oriundos da queima são tratados e monitorados *on-line*, sob os seguintes parâmetros: vazão, temperatura, níveis de O<sub>2</sub>, CO e também índices de NO<sub>x</sub>, SO<sub>x</sub>, HCl e material particulado.

A incineração é outra alternativa adotada comumente pela indústria química, sendo considerada um recurso para a destruição e detoxificação de resíduos perigosos. Na verdade, trata-se apenas de uma diminuição do volume convertendo os metais presentes em óxidos metálicos mais facilmente absorvidos pelas plantas, homens e animais.

Durante a incineração, os metais pesados são particularmente importantes pela resistência que possuem: são elementos cuja concentração é a mesma, antes e depois da incineração. Estes metais tóxicos são volatilizados e logo condensados na



superfície das partículas de cinza suspensas no ar, podendo passar para a vegetação ou solo, e por sua vez, podem ser facilmente inaladas ou ingeridas pelo homem (DENISON e SILBERGELD, 1988; SERRA: GROSSI e PIMENTEL, 1998).

O incinerador funciona a altas temperaturas, cerca de 1100 e 1200 °C, e possui câmaras de pós queima, eletrofiltros e sistemas de controle de emissão de gases. Devem prever um sistema de teste de queima para cada tipo de resíduo e temperatura adequada de combustão para cada caso, tornando-se uma alternativa onerosa. A incineração gera, então, 10% de cinzas que devem ser dispostas adequadamente, pois, como já foi citado, representam ainda um grande risco ambiental.

Devido aos custos, a grande maioria dos incineradores estão com sua capacidade ociosa. Os maiores incineradores do país estão ligados às indústrias químicas e foram instalados para as próprias necessidades. Como a capacidade de tratamento dos incineradores é maior que a geração, estas indústrias terceirizaram os serviços.

### **Forno a plasma**

O plasma é uma das soluções tecnológicas aplicáveis a processos industriais diversos que mais atenção têm despertado no mundo inteiro. As temperaturas tipicamente alcançadas pelos ditos plasmas térmicos variam entre 5.000 °C e 15.000 °C. O Grupo de Plasma do IPT, utilizando conhecimentos e capacidades já instaladas, tem interagido com setores produtivos industriais desenvolvendo processos e produtos que utilizam essa tecnologia em diferentes formas de tratamento de resíduos.

A tecnologia do forno de plasma é totalmente nacional, apesar de existirem pesquisas semelhantes com o plasma para diferentes finalidades em outros países do mundo. O equipamento foi desenvolvido e patenteado pelo IPT, e utiliza o plasma - um gás condutor de energia - capaz de gerar temperaturas de até 15.000 °C.

Segundo o pesquisador do IPT Antonio Carlos da Cruz, em entrevista à revista Química e Derivados (FURTADO, 2003), *“Embora seja um pouco mais cara, é uma destinação de resíduos 100% garantida, por não trazer prejuízos ao meio ambiente. Atualmente as empresas precisam estocar os resíduos em aterros*

*industriais, ou fazer a incineração que resolve apenas parte do problema, já que produz cinzas poluentes que deverão ser tratadas ou aterradas”.*

As principais vantagens e desvantagens do uso de plasma na decomposição térmica de substâncias são:

Vantagens:

- elevadas temperaturas causam rápida e completa pirólise da substância orgânica, permitindo fundir e vitrificar certos resíduos inorgânicos;
- os produtos vitrificados são similares a um mineral de alta dureza;
- reduções de volume extremamente elevadas, podendo ser superiores 99%.

Desvantagens:

- é uma técnica aplicada a tratamento de poucos resíduos, exigindo um avultado investimento, até porque só pode ser rentabilizada quando acoplada a uma central termoelétrica.
- o volume de gases inicialmente gerado é mais baixo do que na combustão convencional, mas depois da combustão dos gases produzidos, é idêntico ao de outras formas de incineração;
- o sistema não dispensa um sofisticado sistema de lavagem de gases, tal como a incineradora dedicada, nomeadamente para a retenção dos metais voláteis e dos gases ácidos;
- para o tratamento de resíduos diversificados, em particular contendo matéria orgânica em quantidades significativas, as técnicas de pirólise não parecem ter alcançado grande desenvolvimento industrial. Os resíduos acabam por ser incinerados de forma indireta, isto é, são decompostos e depois eliminados por combustão;
- no que diz respeito à produção de dioxinas/furanos, os sistemas estão dependentes das tecnologias de recuperação térmica utilizadas a jusante, não sendo claro que se possa garantir inequivocamente uma vantagem nítida sobre as tecnologias de incineração mais avançadas nem com as técnicas mais simples de gaseificação.

Para tratamento de resíduos galvânicos é necessário instalar um sistema de secagem para remoção da umidade do resíduo antes de ser lançado no reator.

### 2.2.2.3 Co-processamento em fornos de cimento

Co-processamento, por definição, é a técnica que permite a queima de resíduos em fornos de cimento mediante dois critérios básicos: reaproveitamento de energia, para que o material seja utilizado como substituto ao combustível, ou reaproveitamento como substituto da matéria-prima, de forma que o resíduo a ser eliminado apresente características similares às dos componentes normalmente empregados na produção de clínquer (HANDA e SCHILING, 2003).

O co-processamento é a técnica de destruição térmica a alta temperatura em fornos de fabricação de clínquer (principal matéria-prima do cimento), devidamente licenciados para este fim, com aproveitamento de conteúdo energético e/ou fração mineral, sem a geração de novos resíduos e contribuindo para a economia de combustíveis e matérias-primas minerais não renováveis. Este aproveitamento do potencial energético e da substituição de matéria-prima na indústria cimenteira é o grande diferencial do co-processamento em relação às demais técnicas de queima.

Os resíduos no interior do forno são submetidos a altas temperaturas, de forma que 99,99% do material orgânico existente é destruído. A parte inorgânica na forma de cinzas torna-se inerte incorporada ao clínquer e extremamente diluída.

Entre os materiais que podem ser co-processados em uma fábrica de cimento estão: borras oleosas, graxas, lodos de ETE, tortas de filtração, borras ácidas, catalisadores usados, pneus, emborrachados, além de outros materiais contaminados, tais como areias, terras, equipamentos de proteção individual, solventes, serragens, papéis, embalagens, entre outros.

Em virtude da legislação vigente, Resolução Nº 315 do CONAMA (2002), ou por aspectos inerentes à tecnologia, alguns tipos de resíduos não são adequados para destinação final através do co-processamento, tais como resíduos hospitalares não-tratados, lixo doméstico ou urbano não-classificado, materiais radioativos, materiais explosivos, pilhas e baterias, resíduos com altos teores de cloro ou metais pesados, pesticidas, ascaréis, entre outros.

Devido às altas temperaturas, a destruição dos resíduos é total, não havendo geração de cinzas, uma vez que o material da queima é incorporado à matriz do clínquer, eliminando a necessidade de disposição em aterro. Os gases gerados durante a queima são tratados através de filtros eletrostáticos e torre de arrefecimento, onde são monitorados continuamente.

Vantagens do Co-processamento:

- 1) Elimina vários resíduos de forma segura e definitiva;
- 2) Não gera passivo ambiental;
- 3) Induz as fábricas de cimento a uma produção mais segura devido aos investimentos necessários para seu licenciamento para co-processar;
- 4) Reduz a utilização de recursos naturais não-renováveis, como combustíveis e matérias-primas minerais.

### **Ambiente alcalino natural**

Um dos problemas com a incineração de resíduos perigosos é a geração de gases ácidos, por exemplo, ácido clorídrico. Conseqüentemente, os incineradores de resíduos perigosos possuem mecanismos de lavagem dos ácidos, os quais usam componentes alcalinos, como hidróxido de sódio ou cal, para neutralizar gases ácidos.

Lavagem de gases: remoção ou neutralização dos gases através da passagem em contra corrente por uma solução alcalina em aspersão.

Os fornos de cimento não possuem esse tipo de recurso, haja visto que o ambiente no forno é naturalmente alcalino. Uma vez que um dos principais estágios da fabricação de cimento é a calcinação do carbonato de cálcio para produzir cal, ocorre uma natural neutralização dos gases ácidos no interior do forno. Além da cal, outros compostos alcalinos são gerados no processo do cimento, como o óxido de magnésio, otimizando dessa forma o processo de neutralização de componentes ácidos.

Por outro lado, as cimenteiras não podem receber resíduos com elevado conteúdo de cloro devido aos problemas que esse elemento pode trazer à produção e a qualidade do clínquer, pois em grande quantidade o material ataca o revestimento refratário do interior do forno, além de ocasionar incrustação e entupimento no sistema de pré-aquecimento. Para evitar a ocorrência desses contratempos, a quantidade de halogênios deve ser menor que 250 mg/kg de material seco suprido (FORMOSINHO, 2000).

### **Incorporação das cinzas no produto**

Na incineração, a grande maioria do material tóxico condensa no interior do forno, sendo removido pelo sistema de despoeiramento ou concentra-se nas cinzas,

passando essas a serem classificadas como resíduo de características perigosas, requerendo manuseio e destinação adequados.

No caso de co-processamento em fornos de cimento, os metais ficam agregados ao clínquer e incorporados ao cimento, ou seja, não existe cinza equivalente no processo de produção de cimento (PEREIRA, 2002).

### **Estabilidade térmica**

Devido às dimensões e a alta capacidade de calor que caracterizam o forno de cimento, não é possível haver variações significativas de temperatura em períodos curtos de tempo. A operação é estável e uniforme, e conta ainda com dispositivos de interrupção automática do fluxo de resíduos em caso de falhas nas condições operacionais. Interrompido repentinamente o fluxo, quaisquer resíduos que já se encontrem dentro do forno ainda serão destruídos.

O clínquer tem habilidade em assimilar teores controlados de cinzas sem detrimento das propriedades do cimento.

Para garantir que as emissões fiquem abaixo dos limites impostos pela legislação ambiental e que não haja prejuízo à qualidade do cimento, os seguintes parâmetros são cuidadosamente definidos:

- Taxa máxima de alimentação de resíduos;
- Taxa máxima de alimentação de metais, provenientes tanto das matérias primas naturais quando dos combustíveis e resíduos;
- Taxa máxima de alimentação de cloro, proveniente de matérias primas naturais ou de combustíveis e resíduos;
- Concentração máxima de monóxido de carbono, hidrocarbonetos, material particulado, ácido clorídrico, cloro, enxofre e metais no efluente gasoso.

### **Quantificação dos resíduos a serem alimentados:**

Após o propósito de utilização de cada resíduo ter sido definido, ou seja, ter conhecimento de suas características e sua aplicabilidade no processo, a próxima etapa é a definição da quantidade máxima a ser alimentada. Diversos balanços materiais são calculados, de forma que não seja excedido o limite de emissão gasosa estabelecidos pela Resolução N° 301 do CONAMA (2002) que altera os dispositivos da anterior 258/99, assim como propiciar cumprimento às condições de

segurança de equipamentos, bem como não causar impactos ambientais ou acarretar danos à saúde humana (PEREIRA, 2002).

### **Co-processamento de lodo galvânico na produção de clínquer**

Os pesquisadores ESPINHOSA e TENÓRIO apresentaram no 5º Congresso Brasileiro de Cimento (1999) os resultados dos estudos: do efeito das adições de lodo galvânico no processo de clinquerização, da incorporação de Cr no clínquer e ensaios de lixiviação no clínquer produzido.

Conclusões do estudo:

1. As adições de lodo galvânico seco até 2% da carga não alteram as temperaturas de início de formação do  $C_2S$ , do  $C_3S$  e da fase líquida e, portanto, não afetam o processo de clinquerização.
2. Os testes de lixiviação mostraram que as concentrações de Cr total e de Cr hexavalente na solução estão abaixo dos limites estabelecidos pelas normas brasileiras, mesmo para concentração de lodo de até 3% da carga.
3. Para adições de até 3% do lodo na carga, a quantidade de  $Cr_2O_3$  encontrada no clínquer foi crescente com adição de lodo. Assim, para essas adições o Cr não apresentou saturação no clínquer.

#### **2.2.2.4 Aplicação na composição de micro-nutrientes**

Esta é a menos indicada das alternativas disponíveis, pois o contato é direto, contaminando vegetais, animais e ao próprio homem. Apenas alguns metais podem e devem estar presentes nos micronutrientes, entretanto estes resíduos além de conterem em sua constituição química metais nocivos à vegetação e ao homem, como o Chumbo, Cádmio, Cromo, Estanho, contém radicais extremamente tóxicos como os sulfetos, fluoretos e cianetos.

Os metais pesados apresentam massa atômica relativamente alta e caracterizam-se pelo efeito bioacumulativo. Os metais pesados, em concentrações superiores às legalmente recomendadas, têm sido responsabilizados por causar agravos à saúde, além de uma série de doenças carcinogênicas (DENÍLSON e SILBERGELD, 1988; MAGOSSÍ e BANACELLA, 1991; SERRA; GROSSI e PIMENTEL, 1998).

Os efeitos tóxicos desses metais encontram-se amplamente descritos na literatura, sendo que a gravidade depende do grau de exposição aos mesmos.

Dentre os efeitos adversos, aponta-se danos no sistema nervoso central, no sistema hepático, no sistema renal, no sistema hematopoiético e no sistema esquelético (DENISON e SILBERGELD, 1988; KREISS, 1990).

Entre os metais pesados, podem ser citados o chumbo, cádmio, cromo, manganês e zinco, como os mais estudados pelos seus efeitos na saúde:

- **Chumbo:** historicamente, o chumbo é reconhecido como um dos mais antigos e nocivos metais (CORONA, 1998). O chumbo pode ser encontrado em diferentes estados de oxidação  $Pb^0$ ,  $Pb^{+2}$  e  $Pb^{+4}$ , porém a forma  $Pb^{+2}$  representa a maior causa de problemas biológicos (CEHN, 1999).

O trato gastrointestinal serve como via primária de entrada no corpo humano, também as fumaças contendo chumbo podem ser inaladas, resultando na absorção de partículas muito pequenas através do pulmão (CEHN, 1999).

A maior parte do chumbo é incorporada ao tecido ósseo, devido à semelhança entre as propriedades dos compostos de chumbo e cálcio. Por deslocar o cálcio dos ossos, processos degenerativos como osteoporose, podem ser observados após uma exposição prolongada (BANKS; FERRET e SCHUCARD, 1997; CORY-SLECHTA, 1997; BUCHEIM et al., 1998).

Mesmo baixas concentrações de chumbo são capazes de inibir enzimas responsáveis pela catalisação de uma etapa essencial na síntese de hemoglobina, levando a quadros de anemia crônica. Apresenta também efeitos adversos no Sistema Nervoso Central, podendo causar retardo mental, distúrbios do aprendizado, disfunções cognitivas e encefalopatias nas crianças. O chumbo tem sido associado com transtornos do sistema hematopoiético, endócrino, renal e reprodutivo (SILVANY NETO et al., 1996; BANKS; FERRET e SCHUCARD, 1997).

Os níveis de chumbo nos produtos alimentícios além de serem muito variáveis, podem ser parcialmente removidos (lavando-se ou descascando-se o alimento). Organizações internacionais (WHO, 1993) propõem que a tolerância de ingestão semanal seja de 3 g de Pb para adultos (400 a 450 mg/dia). Os alimentos (incluindo água potável e bebidas alcoólicas) são as maiores fontes de exposição da população ao chumbo. Crianças podem ter exposição adicional vindas de solo e poeiras.

- **Cádmio:** produto da mineração e soldagem do zinco e chumbo. Representa importante fonte de contaminação ambiental. O cádmio é também

encontrado no solo devido à precipitação no ar e ao uso de alguns fertilizantes compostos (CAI et al., 1995).

Aproximadamente, 2 a 7% do cádmio ingerido são absorvidos através do trato gastrointestinal sendo sua absorção beneficiada quando existe deficiência em cálcio, ferro e proteína. A absorção através do trato respiratório é mais eficiente, variando de 15 a 50% da dose inalada (LAUWERYS et al., 1994).

Extensos estudos do efeito do cádmio originam-se a partir do desastre acontecido em Toyama, Japão (1962), quando o cádmio procedente de uma exploração mineira, contaminou as plantações de arroz da localidade, desencadeando uma série de transtornos na população exposta, como dor lombar, mialgia das extremidades inferiores, deformações do esqueleto e osteoporose com fraturas múltiplas (WHO, 1992).

O cádmio inibe a respiração celular e de sistema enzimático. Por ser facilmente solúvel em ácidos orgânicos produzidos pelos alimentos, por via oral, provoca intoxicações alimentares. A ingestão de sais de cádmio provoca incômodo digestivo como o vômito, secura da boca e mal estar geral, provocando calafrios, câimbras, paralisias. Por inalação o cádmio causa: Intoxicação aguda - tosse, dispnéia, edema pulmonar, taquicardia e apirexia; Intoxicação crônica - dose maior que 0,3 mg/kg pode ser considerada mortal (ISHIHARA et al., 2001). Este acúmulo pode ser totalizado ao longo de 2 a 5 anos. A presença do cádmio no organismo poderá ser verificada pela coloração amarelada dos dentes, devido a formação de Sulfeto de Cádmio, produto da reação do metal com sulfetos orgânicos presentes na saliva.

- **Cromo:** metal que ocorre naturalmente e pode formar uma grande variedade de compostos altamente tóxicos. Tem sido demonstrado que os compostos de cromo hexavalente são muito mais tóxicos que os compostos de cromo trivalente. A população em geral está exposta ao cromo, geralmente na forma trivalente, através de alimentação e da ingestão de água potável. Estima-se que o ser humano ingere até 60 µg por dia de cromo a partir de alimentos (WHO, 1998).

O aparelho respiratório é o principal alvo da intoxicação com cromo, o qual quando inalado provoca dispnéia e tosse. A forma hexavalente do cromo é considerada, também, um carcinogênico muito potente, tendo sido associado com a incidência de tumores malignos de pulmão e de danos renais. A mortalidade por câncer pulmonar tem sido associada à exposição ocupacional ao cromo hexavalente



(BECKER, 1999; FLORA, 2000). Também é considerado irritante das mucosas e da pele, pela sua propriedade corrosiva (SNYDER et al., 1997; COSTA, 1998; BARCELOUX, 1999).

Os sais de cromo provocam a bronquite crônica, laringite e traqueíte. Em contato com a pele provoca a dermite eczemaziformi, com fortes pruridos. Qualquer que seja a via de penetração no organismo, o cromo fixa-se de preferência na hipófise, tireóide, medula óssea, fígado e rins. Verificam-se também modificações hematológicas (hiperleucocitose) e diminuição de cerca de 40% das hemácias. Provoca também a uremia.

- **Cobre:** elemento essencial para todas as formas de vida em baixas concentrações, porém, altos níveis deste mineral têm sido associado a sintomas gastrintestinais, como diarreia, dor abdominal, náusea e vômito (PIZARRO et al., 1999).

Ingestões acidentais de cobre foram descritas principalmente associadas com a ingestão de água e alimentos cozidos em recipientes de cobre ou que tenham sido preparados em máquinas defeituosas. Existem relatos de intoxicação pelo consumo de vinho preparado com misturas a base de cobre, que causam febre, diminuição do apetite, fraqueza muscular e, sobretudo uma patologia pulmonar que desencadeia o câncer do pulmão e a cirrose do fígado (WHO, 2001).

- **Zinco:** forma lentamente precipitados solúveis com os íons  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$  e Si. O zinco é um elemento fortemente absorvido nas reações que acontecem no solo. Os compostos de zinco, se presentes em quantidades superiores às recomendadas, podem produzir irritação e corrosão do trato intestinal, podendo ainda levar à necrose renal ou nefrite, nos casos mais severos. A exposição ocupacional à fumaça contendo óxido de zinco provoca fadiga, calafrios, febre, mialgia, tosse, leucocitose, sede, sabor metálico na boca e salivação. Os compostos de zinco não são considerados carcinogênicos (BARCELOUX, 1999).

- **Manganês:** mineral essencial, porém tóxico quando absorvido em excesso. A contaminação por manganês tem sido associada com deficiências neurológicas, transtornos de comportamento e doenças neuropsiquiátricas (HUDNELL, 1999).

Estudos recentes indicam que os primeiros sinais de neurotoxicidade do manganês são difusos e envolvem funções neuromotoras, sensórias, cognitivas e fisiológicas. Os primeiros sintomas são debilidade muscular, tremores anormais, dor

de cabeça, inclinação ao caminhar, salivação e reações psicóticas, quadro que pode desencadear a denominação “loucura mangânica”, que é seguida por uma disfunção extrapiramidal que apresenta sinais da doença de Parkinson (HUDNELL, 1999).

- **Estanho:** provoca eczemas e distúrbios febris. Os sintomas relatados depois do ingestão de alimentos com elevado índice de estanho incluem: náusea, vomito, diarreia, dor aguda no estomago, fadiga e dor de cabeça (WHO, 1980).

- **Fluoretos:** quando a concentração de fluoretos em água potável ultrapassa 1,5 mg/L de flúor, provoca manchas nos dentes. Contudo, os efeitos tóxicos ocorrem somente em quantidades muito maiores, pois são necessários 230 mg de fluoreto de sódio, como dose tóxica, e 4000 mg quando consumidos numa única dose por um adulto, como dose letal (VALENZUELA, 1999).

- **Cianetos:** causam a morte por qualquer meio de penetração no organismo: por inalação em 5 minutos em concentração de 300 mg/m<sup>3</sup> de ar e por ingestão em quantidades acima de 50 mg. Não existem dados referentes à penetração cutânea, sabe-se que causa a morte. A quantidade segura de ingestão de cianetos para seres humanos tem sido estimada em aproximadamente 18 mg/dia (máxima), nos limites de ingestão, o cianeto é prontamente convertido em tiocianato no corpo humano e, desta forma, é menos tóxico ao homem (VALENZUELA, 1999).

#### 2.2.2.5 Reciclagem

A separação de misturas de espécies químicas, normalmente está baseada nos chamados aspectos clássicos do comportamento dos sistemas químicos, ou seja, relaciona a estrutura química das substâncias com suas propriedades físicas, desenvolvendo seqüências de transformações físico-químicas. Partindo-se do princípio dessas transformações, fica claro entender porque é perfeitamente possível a recuperação dos metais presentes nos resíduos, transformando-os em sais com alto teor de pureza.

Desenvolveram-se técnicas de precipitação e separação que permitem segregar os resíduos contendo metais. Como primeiro passo, recorreu-se a uma propriedade que se caracteriza pela dissolução de alguns metais em soluções alcalinas deixando os outros insolúveis, separado-se dois grandes grupos:

- Os metais solúveis em álcalis - metais anfóteros;
- Os metais insolúveis em álcalis - metais não anfóteros.

Desta forma, o resíduo, na maioria dos casos compostos por hidróxidos metálicos, deverá reagir com um álcali forte resultando, após um determinado tempo, em uma solução heterogênea, onde os anfóteros entram em solução e os não anfóteros, insolúveis.

A separação sólido-líquido será realizada através de filtros a vácuo. Tanto a parte sólida, retida no filtro, como a parte líquida, filtrado, são encaminhadas para novos reatores para continuidade da marcha de separação dos diferentes metais considerando sempre suas características físico-químicas.

Separado os metais, estes são purificados e transformados em sais conforme o melhor valor agregado e aceitação do mercado.

### 2.3 CIANETOS EM GALVANOPLASTIA

**Cianureto** ou **Cianeto** é o nome de qualquer composto químico que contém o grupo ciano  $C\equiv N$ , com uma ligação tripla entre o átomo de carbono e o de nitrogênio. Cianetos inorgânicos contêm o íon  $CN^-$ , uma substância extremamente tóxica, um dos venenos mais letais conhecidos pelo homem. Possui um típico odor amargo, lembrando amêndoas.

#### **Ação tóxica**

A toxidez, em termos de íon cianeto, deve levar em consideração que a maior parte do cianeto está na água, na forma de ácido cianídrico. Evidentemente, a toxidez do íon cianeto depende dos valores de pH, o que significa que em uma determinada concentração pode ser inócua em um pH = 8, todavia torna-se nociva, quando este valor diminui para níveis inferiores a seis (VALENZUELA, 1999).

A toxidez dos cianetos, para os peixes, é afetada pelo pH, temperatura, oxigênio dissolvido e concentração de minerais. Quanto menor o pH, maior a proporção de HCN não dissociado. A toxidez dos cianetos também aumenta com o acréscimo de temperatura. Um aumento de 10 °C duplica ou triplica a ação letal. A toxidez para peixes tem sido de 0,025 mg/L de  $CN^-$ . Os microorganismos são geralmente mais tolerantes. Certos metais, como níquel, podem se complexar com o cianeto para reduzir a letalidade, especialmente em alto pH. Já os complexos de zinco e cádmio são excessivamente tóxicos.

Por isso, o cianeto é considerado um grande vilão que, por suas características químicas altamente instáveis e extremamente ávido por oxigênio, opera de forma diferenciada no meio ambiente e no corpo humano.

No organismo humano, ataca por ingestão ou inalação. A hemoglobina do sangue opera por dois mecanismos básicos, que garantem a vida dos tecidos. Oxigenada nos pulmões, transforma-se no composto instável oxihemoglobina, a qual é transportada para os tecidos, através das artérias. Em contato com os tecidos, esta cede seu oxigênio para os mesmos, os quais lhe cedem gás carbônico. Nesta nova forma, é chamada de carboxihemoglobina, sendo transportada através das veias para os pulmões, onde o ciclo se repete.

Quando o ser humano inala ou ingere um composto cianetado, a hemoglobina forma substância altamente estável, o cianohemoglobina. Por ser estável, essa substância não permite que ocorra a troca descrita anteriormente, levando a vítima à redução de suas capacidades físicas, progressivamente, até o óbito. O processo de envenenamento pode ser relativamente lento, ou muito rápido, levando apenas dois minutos.

Segundo LACERDA (2005), o cianeto como o monóxido de carbono são inibidores da fosforilação oxidativa nos tecidos. O cianeto se liga à forma férrica do citocromo oxidase nos tecidos (anóxia citotóxica), enquanto o monóxido de carbono liga-se à forma ferrosa na hemoglobina (hipóxia tissular). A ação inibidora do cianeto é muito potente, enquanto a principal toxicidade do monóxido de carbono reside na sua afinidade pelo ferro da hemoglobina.

Sabendo que os animais (incluindo humanos) possuem muitas moléculas de hemoglobina, é necessário inalar uma quantidade muito grande de monóxido de carbono para SER FATAL.

Estes mesmos organismos, contudo, possuem comparativamente poucas moléculas de citocromo oxidase nos tecidos. Conseqüentemente, uma exposição limitada ao cianeto pode ser letal.

Apesar de não ser acumulativo no organismo a maioria dos problemas sérios decorrentes da utilização de cianeto consiste nos efeitos crônicos e letais nos seres vivos. Em particular, as espécies aquáticas são mais propensas a serem intoxicadas, de médio a longo prazo, e o resultado é diverso (diminuição do tamanho comum desses espécimes, da produção de ovos, velocidade de nado etc.) (COSTA, 2001).

## **Aplicações do cianeto**

Estima-se que anualmente são manufaturados mundialmente cerca de 2,6 milhões de toneladas de produtos de cianeto. Aproximadamente 20% da produção mundial de cianeto, ou seja, cerca de 600 mil de toneladas, é utilizada na mineração. A maior parte desta, cerca de 95%, é empregada na lixiviação de ouro e prata. Os 5% restantes são utilizados em grande parte como agente depressor em operações de flotação, visando à separação de metais como cobre, chumbo, molibdênio e zinco. Os 80% restantes da produção mundial de cianeto são utilizados nas indústrias de corantes, quelantes, tintas e pigmentos, indústrias de plásticos, fibras e detergentes, na produção de fármacos, pesticidas e herbicidas, na preparação de alimentos e nas indústrias metalúrgicas para processos de acabamento superficial de metais (YONG, 2001).

O processo de cianetação para extração de ouro é empregado desde 1898, quando foi utilizado pela primeira vez na Nova Zelândia e África. É um processo muito eficiente capaz de recuperar ouro de jazimentos com baixos teores desse metal, apresentando extrações superiores a 90%. A recuperação posterior do ouro das lixívias cianídricas quer seja eletrolítica (célula de Zadra) quer seja pela precipitação com zinco (Processo Merrill Crowe), é bastante praticada sendo cada um desses processos citados, aplicados considerando algumas particularidades do jazimento em questão (BOSLEY, 1987) .

A ampla utilização do cianeto nos processos citados é decorrente da disponibilidade do cianeto e da estabilidade e solubilidade do complexo aurocianídrico.

Na extração hidrometalúrgica convencional de ouro, soluções cianídricas contêm cianeto livre na faixa de 1 a 3 g/L, enquanto na indústria de galvanoplastia tais concentrações chegam até 150 g/L, o que resulta na geração de efluentes, quase sempre, com concentrações da ordem de 3 a 5 g/L (COSTA, 2001).

## **Poluição com cianeto**

O cianeto é um dos principais agentes poluidores dos recursos hídricos. As maiores fontes de agentes poluidores são os descartes de processos de mineração, usinas siderúrgicas, indústrias químicas de compostos orgânicos, indústria de tratamento de superfície e estações de tratamento de água (HARPER e

GOLDHABER, 1997). Outras fontes de cianeto incluem a exaustão de veículos, rejeitos de certas indústrias químicas, queima de lixo em aterros sanitários e uso de pesticidas contendo cianeto (HARPER e GOLDHABER, 1997).

Nos últimos trinta anos, ocorreu, em média, um vazamento em bacias de contenção de mineração por ano, sendo que um terço desses acidentes envolveram cianeto. Tal fato faz com que a opinião pública mundial tenha uma imagem negativa das empresas de mineração, no que concerne aos impactos ambientais por elas causados (MACKIE, 2001).

Os vazamentos acidentais de soluções contendo cianeto, em rios e cursos d'água, têm produzido uma grande quantidade de mortes na fauna aquática, bem como destruído plantações ribeirinhas (DUTRA et al., 2002).

O maior acidente envolvendo vazamento de cianeto ocorreu em 30 de janeiro de 2000 na Romênia (baía de Maré), que acarretou a morte de 20.000 trutas e contaminou cerca de 320 km do rio Danúbio (MILLER, 2001).

A Tabela 2.1 apresenta os principais acidentes envolvendo cianeto em minerações ocorridos no mundo nos últimos anos.

**Tabela 2.1 - ACIDENTES ENVOLVENDO CONTAMINAÇÃO POR CIANETO**

Local	Ano	Impacto
Gana	Outubro de 2001	Rompimento da bacia de contenção da South African Company Goldfields Ltd., contaminando o rio Asuman, causando a morte de centenas de peixes, crustáceos e aves.
Romênia	Janeiro de 2000	Mais de 100 m <sup>3</sup> de uma mistura, contendo cianeto e metais pesados, vazaram de uma mineração de ouro contaminando o rio Tisza, Romênia, causando a morte de pelo menos 15 toneladas de peixe.
Gana	Junho de 1997	Vazamento na mina de ouro Teberebie, contaminando o rio Angonaben acarretando na morte de peixes e destruindo todas as plantações às margens do rio.
Guiana	Agosto de 1995	Rompimento da bacia de contenção da Omai Gold Mines Ltd., despejando 2,9 milhões de toneladas de efluente e resíduos no rio Omai.

**Fonte:** MILLER e PRITSOS, (2001)

No Brasil, podem ser relatados a poluição da baía de Babitonga localizada próxima ao pólo industrial da grande Joinville (SC), onde indústrias de galvanoplastia descartaram efluentes com elevados teores de metais pesados e cianeto; o córrego do Jacu (MG), que foi contaminado pela lavra da Serra Luís Soares e a geração de 9,0 toneladas/dia de lama contendo cianeto e metais pesados de cerca de 300 indústrias de galvanoplastia na cidade de Limeira (SP), considerada a capital brasileira da jóia (AGUAONLINE, 2000).

### 2.3.1 Aplicação de Cianetos em Galvanoplastia

A química de soluções de cianeto é bastante complexa sendo esta complexidade responsável por sua habilidade para agir como agente complexante no processo de dissolução de metais, dentre eles o ouro e prata. Tal espécie iônica é muito aplicada em processos hidrometalúrgicos, em particular na mineração de ouro, e em processos eletrolíticos como no acabamento superficial de metais (galvanoplastia).

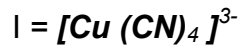
O íon cianeto (**CN<sup>-</sup>**) é adicionado na solução sob a forma de um sal básico, apesar de potencialmente tóxico ele é o mais eficiente complexante conhecido, sendo este o fator determinante para o seu massivo emprego.

Segundo ROGGENDORF (1973) os eletrólitos cianídricos são conhecidos pela sua excelente capacidade dispersiva, no caso da zincagem contêm óxido de zinco ou cianeto de zinco como portadores do teor metálico, cianeto de sódio como complexante, bem como hidróxido de sódio como sal condutor complexante. Além disso, ainda encontra-se no eletrólito cianeto e hidróxido de sódio livres, cianeto e zincato de sódio e o complexante zincato. Pelos meios analíticos não se pode determinar quanto de zinco está combinado sob a forma de zincato e quanto está combinado sob a forma de cianeto. Pesquisadores acreditam que a maior parte do zinco está combinada na forma de zincato (75 – 90%).

### **Como ocorre a complexação**

O cianeto é utilizado como elemento complexante em vários tipos de eletrólitos para eletrodeposição, como: ouro, prata, cobre e zinco.

Para os eletrólitos cianídricos de cobre as reações de formação do complexo Tetracianocuprato podem ser acompanhadas passo a passo conforme adaptação de VOGEL (1981).

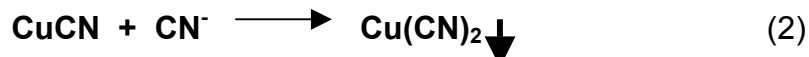


Reagentes: **CuCN e NaCN** em meio aquoso.

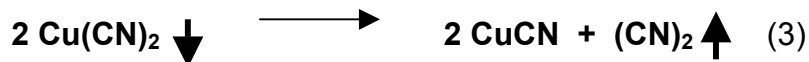
1. O cianeto de sódio se dissocia dando origem ao cianeto livre:



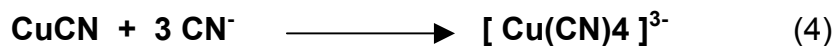
2. O cianeto livre reage com o cianeto de cobre da solução formando o precipitado amarelo de cianeto de cobre II:



3. O cianeto de cobre II se decompõe rapidamente em um precipitado branco de cianeto de cobre I e gás cianogênio (extremamente venenoso):

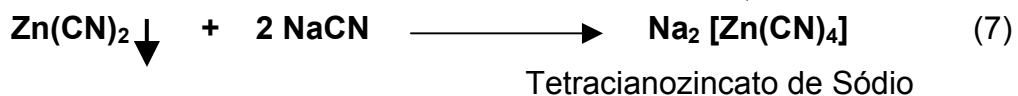
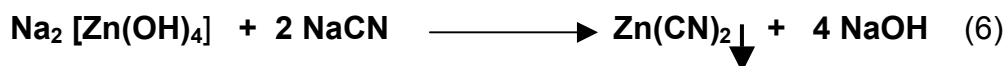


4. Em excesso de reagente, o precipitado dissolve-se, formando o complexo solúvel e incolor de *tetracianocuprato I*:



Para os eletrólitos cianídricos de zinco, que será objeto de estudo deste trabalho, as reações de formação do complexo Tetracianozincato (II):

Reagentes: ZnO, NaCN e NaOH em meio aquoso  $II = [Zn(CN)_4]^{2-}$



### 2.3.2 Processos de Tratamento de Efluentes contendo Cianeto

No intervalo entre cada etapa do processo promove-se uma lavagem ou enxágue das peças por imersão ou jatos de água para retirar resquícios de produtos das etapas anteriores que permanecem aderidos na superfície das peças. Esta é a etapa do processo que origina a maior quantidade de efluentes, pois a água oriunda destas lavagens, depois de um eletrólito cianídrico, por exemplo, encontra-se contaminada com metais pesados e cianetos (BOSCO et al., 2003).

Os métodos de tratamento de efluentes contendo cianeto podem ser classificados de diversas formas. Agruparam-se esses processos em duas grandes



classes: aqueles que degradam o cianeto (e removem o metal) e aqueles que promovem a reciclagem do cianeto além da remoção do metal da solução.

A Tabela 2.2 apresenta os principais processos usuais de tratamento de efluentes contendo cianeto.

**Tabela 2.2 - PROCESSOS USUAIS DE TRATAMENTO DE EFLUENTES CIANÍDRICOS**

<b>Degradação de cianetos</b>		
<b>Degradação natural</b>	<b>Processos oxidativos</b>	<b>Outros processos</b>
Diluição	Cloração alcalina	Tratamento biológico
	Cloro	
Volatilização	Hipoclorito	Conversão em formas menos tóxicas (tiocianato e ferrocianeto)
	Geração eletrolítica de cloro ( <i>in situ</i> )	
Biodegradação	Ozônio	Processos eletrolíticos
	Peróxido de hidrogênio	
Precipitação de metais	Processo Inco (SO <sub>2</sub> /ar)	Carvão ativado
<b>Processos de reciclagem de cianeto</b>		
Processo de acidificação, volatilização e reneutralização (AVR).		
Resinas de troca iônica.		
Processo eletrolítico.		
Resina quelante vitrokele®.		

**Fonte:** MACKIE (2001); HUIATT et al. (1982)

A escolha do processo mais adequado para o tratamento de um efluente contendo cianeto será função de certos fatores. Entre eles destacam-se (SMITH e MUDDER, 1991):

- Concentração e composição do efluente a tratar.
- Qualidade final desejada no despejo e legislação ambiental local.
- Localização da unidade de tratamento, disponibilidade e preços de reagentes e insumos, topografia, área disponível para implantação da unidade, etc.
- Tipo de processo que gerou o efluente (galvanoplastia, eletrorecuperação).
- Escala de operação da unidade geradora do efluente.

- Custos de capital e de operação da unidade de tratamento.

A Tabela 2.3 ilustra as vantagens e desvantagens dos principais processos industriais empregados na destruição de cianeto.

**Tabela 2.3 – COMPARAÇÃO DOS PROCESSOS DE DESTRUIÇÃO DE CIANETO.**

Agente oxidante	Vantagens	Desvantagens
Cloração alcalina	Tecnologia bem estabelecida.  Cianeto é menos tóxico que cianato e pode ser oxidado a $\text{CO}_2$ e $\text{N}_2$ em baixos valores de pH.	A reação de cloro com compostos orgânicos pode gerar organoclorados. Geração de intermediários tóxicos.  Reage preferencialmente com tiocianato. Hipoclorito em excesso é tóxico e requer estocagem especial.
Peróxido de hidrogênio	Operação simples. Decomposição do excesso de reagente em $\text{H}_2\text{O}$ e $\text{O}_2$ Não reage com tiocianato.	Custo do reagente. A precipitação de ferrocianetos com cobre deve ser feita separadamente.
$\text{SO}_2/\text{Ar}$ (INCO)	Baixo custo dos reagentes  Tratamento de soluções aquosas e polpas.	Pagamento de royalty. Adição de sulfatos na água tratada.  Se realizar precipitação de ferrocianetos com cobre, este deve ser separado dos demais precipitados.
Ozônio	Possível regenerar parte do cianeto.	Custo do reagente. Custo dos equipamentos.
Oxidação eletroquímica	Equipamentos simples. Pode tratar soluções diluídas e concentradas. Controle do processo. Recuperação do metal. Não gerar intermediários tóxicos.	Pode requerer tratamentos adicionais.

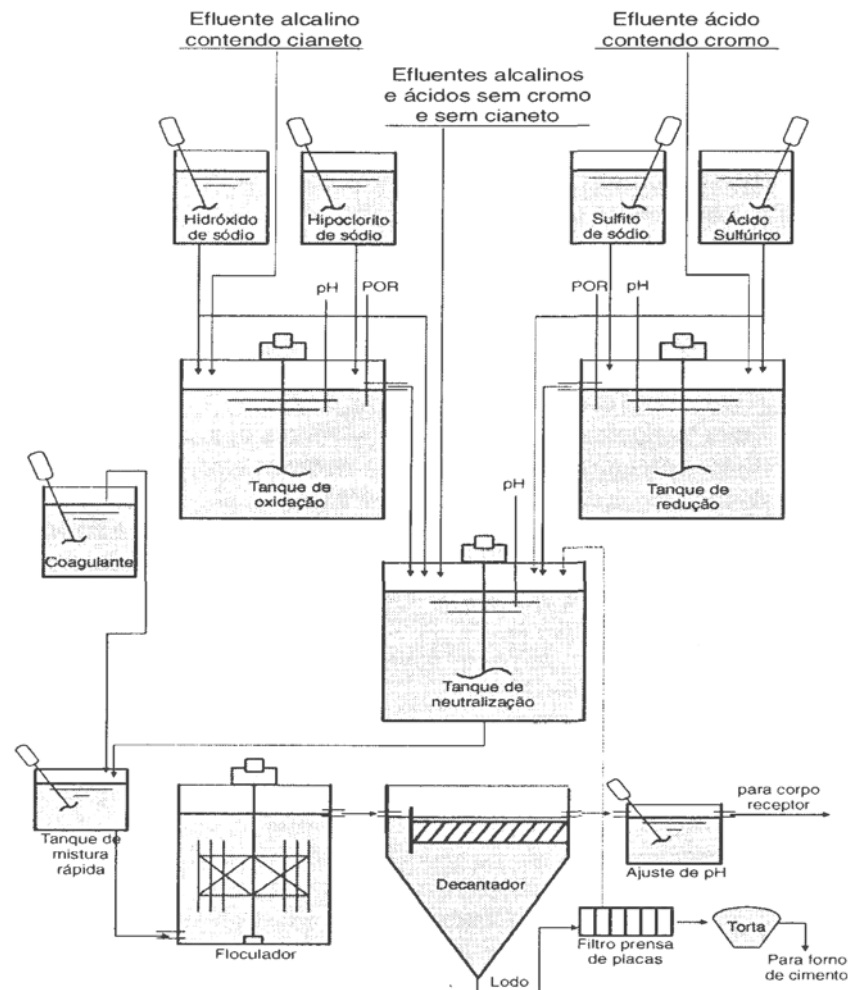
Fonte: PARGA e MILLER (2001)

### Cloração alcalina

O cianeto ( $\text{CN}^-$ ) é um ânion instável, ávido por oxigênio. O processo de tratamento consiste em fornecer oxigênio ao cianeto em condições controladas, na forma de hipoclorito de sódio ou cálcio (VALENZUELA, 1999).

O cianato formado ( $\text{CNO}^-$ ), para ser neutralizado, tem sua hidrólise provocada. A emissão do cianato tem padrões menos severos.

**Figura 2.9 – FLUXOGRAMA DE UM SISTEMA DE TRATAMENTO DE EFLUENTES DE GALVANOPLASTIA**



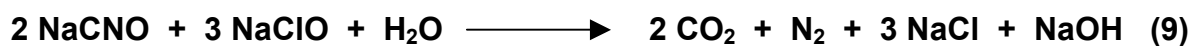
Fonte: PONTE (2002)

A oxidação e a destruição do cianeto são efetuadas em dois estágios:

1º Estágio – pH > 11,5 a 12,8, oxidam –se os cianetos a cianatos, sob ação do hipoclorito de sódio:



2º Estágio – reduz-se o pH para faixa de 6,0 a 7,5 com ácido sulfúrico, ocorrendo a oxidação do cianato a gás carbônico e nitrogênio molecular, que são dois gases inertes.

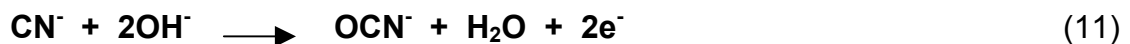


Na verdade, existe uma reação química intermediária no primeiro estágio, o cianeto se oxida inicialmente a cloreto de cianogênio (CNCl), que posteriormente é oxidado a cianato (CNO<sup>-</sup>). O cloreto de cianogênio é um gás tão tóxico quanto o ácido cianídrico, e pode também se deslocar, após a sua formação, da água para a atmosfera, à temperatura ambiente.

Para um sistema de tratamento de efluentes de galvanoplastia que contemple tratamento de cianeto e cromo, como mostrado na Figura 2.9, deve-se observar para não incorrer no erro: completada a redução de cromatos com metabisulfito de sódio e oxidação de cianeto com hipoclorito de sódio, os despejos são submetidos à próxima fase de neutralização. Se houver mistura desses despejos tratados de cianeto, certifica-se de que nos cianetos não há mais cloro residual livre, que pode re-oxidar os cromatos de tri para hexa, revertendo todo o processo de tratamento.

### Peróxido de hidrogênio

Deve ser mencionado que os agentes oxidantes, como o peróxido de hidrogênio, oxidam o cianeto livre, mas produzem paralelamente lamas contendo hidróxidos de metais pesados, decorrentes da reação com o cianeto complexo, como mostra a reação (10), para o caso do cobre. Já no processo eletroquímico o cianeto livre é oxidado anodicamente, enquanto que o metal pode ser depositado no cátodo, com a liberação do cianeto, que poderá tanto ser oxidado como reciclado, dependendo do projeto da célula, como mostram as reações (11) e (12) (DUTRA et al., 2002).

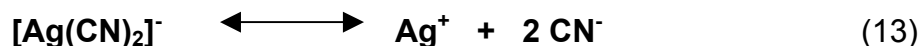


#### 2.3.3 Constante de Instabilidade de Complexos

Semelhantemente aos ácidos e bases fracas, os íons complexos quando em solução aquosa se dissociam estabelecendo-se um equilíbrio reversível entre as espécies não dissociadas e seus componentes (íons e moléculas). A aplicação da lei de ação das massas a estes equilíbrios, permite estabelecer a condição de equilíbrio. Com base nas respectivas constantes de dissociação, denominadas de

constante de instabilidade, é possível efetuar comparações e especular a respeito da estabilidade dos complexos (PINHEIRO, 2004).

Considerar o complexo dicianoargentato (I),  $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ , que se dissocia de acordo com a reação:



Esta dissociação pode ser comprovada experimentalmente, pois o íon prata pode ser precipitado pelo gás sulfídrico como sulfeto de prata,  $\text{Ag}_2\text{S}$ , e também eletrodepositado como prata metálica no cátodo por meio da eletrólise da solução. A aplicação da lei de ação das massas ao equilíbrio acima permite obter a expressão da constante de instabilidade (Equação, 14):

$$K_{\text{INS.}} = [\text{Ag}^+]. [\text{CN}^-]^2 / [\text{Ag}(\text{CN})_2] = 1,0.10^{-21} \text{ a } 25^\circ\text{C} \quad (14)$$

Quanto menor for o valor da constante de instabilidade, mais estável será o complexo e vice-versa. Uma relação da constante de instabilidade, importantes em análise qualitativa inorgânica, é dada no Quadro 2.3 mostrado a seguir.

**Quadro 2.3 - CONSTANTES DE INSTABILIDADE DE ÍONS COMPLEXOS.**

$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ \leftrightarrow \text{Ag}^+ + 2 \text{NH}_3$	$6,8.10^{-8}$
$[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-} \leftrightarrow \text{Ag}^+ + 2 \text{S}_2\text{O}_3^{3-}$	$1,0.10^{-18}$
$[\text{Ag}(\text{CN})_2]^- \leftrightarrow \text{Ag}^+ + 2 \text{CN}^-$	$1,0.10^{-21}$
$[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{3-} \leftrightarrow \text{Cu}^+ + 4 \text{CN}^-$	$5,0.10^{-28}$
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} \leftrightarrow \text{Cu}^{2+} + 4 \text{NH}_3$	$4,6.10^{-14}$
$[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+} \leftrightarrow \text{Cd}^{2+} + 4 \text{NH}_3$	$2,5.10^{-7}$
$[\text{Cd}(\text{CN})_4]^{2-} \leftrightarrow \text{Cd}^{2+} + 4 \text{CN}^-$	$1,4.10^{-17}$
$[\text{CdI}_4]^{2-} \leftrightarrow \text{Cd}^{2+} + 4 \text{I}^-$	$5,0.10^{-7}$
$[\text{HgCl}_4]^{2-} \leftrightarrow \text{Hg}^{2+} + 4 \text{Cl}^-$	$6,0.10^{-17}$
$[\text{HgI}_4]^{2-} \leftrightarrow \text{Hg}^{2+} + 4 \text{I}^-$	$5,0.10^{-31}$
$[\text{Hg}(\text{CN})_4]^{2-} \leftrightarrow \text{Hg}^{2+} + 4 \text{CN}^-$	$4,0.10^{-42}$
$[\text{Hg}(\text{SCN})_4]^{2-} \leftrightarrow \text{Hg}^{2+} + 4 \text{SCN}^-$	$1,0.10^{-22}$
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+} \leftrightarrow \text{Co}^{3+} + 6 \text{NH}_3$	$2,2.10^{-34}$
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+} \leftrightarrow \text{Co}^{2+} + 6 \text{NH}_3$	$1,3.10^{-5}$
$[\text{I}_3]^- \leftrightarrow \text{I}^- + \text{I}_2$	$1,4.10^{-2}$
$[\text{Fe}(\text{SCN})]^{2+} \leftrightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{SCN}^-$	$3,3.10^{-2}$
$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+} \leftrightarrow \text{Zn}^{2+} + 4 \text{NH}_3$	$2,6.10^{-10}$
$[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-} \leftrightarrow \text{Zn}^{2+} + 4 \text{CN}^-$	$2,0.10^{-17}$

Fonte: PINHEIRO (2004)

Através da comparação de tais valores é possível prever o que pode ocorrer se, à uma solução que contenha o íon complexo, for adicionado um reagente, o qual, sob condições normais, iria formar um precipitado com o íon central. Quanto mais elevada for a constante de instabilidade, maior será a concentração do íon central livre (íons metálicos) em solução, de modo que é provável que o produto das concentrações dos íons em solução exceda o valor do produto de solubilidade do precipitado, ocasionando assim o início da precipitação. Quanto menor for o produto de solubilidade, mais provável será a efetiva formação do precipitado.

Da mesma maneira pode ser feita uma avaliação da possibilidade de dissolução de um precipitado existente pela ação de um agente complexante. Quanto mais estável o complexo, mais provável será a dissolução do precipitado. Por outro lado, quanto menor for a solubilidade do precipitado, mais difícil será um agente complexante apropriado para dissolvê-lo.

Até o início da década de 90, a maioria dos processos de obtenção galvânica dos revestimentos de zinco fazia uso de banhos alcalinos contendo cianetos. A partir de então, em função das crescentes exigências e regulamentações governamentais, tem-se procurado substituir estes banhos por alternativas capazes de minimizar os impactos ambientais. No entanto, os processos cianídricos apresentam características importantíssimas para a indústria, tais como elevada taxa de reposição metálica, pré-tratamento simples do metal base, facilidade de controle do processo, utilização de equipamentos pouco sofisticados, uniformidade e ductilidade do depósito (SILVA et al., 2006).

Assim, o grande desafio atual neste campo consiste na substituição do banho cianídrico por processos preferencialmente alcalinos, competitivos em custo e qualidade ou desenvolver técnicas de tratamento dos efluentes cianídricos que preferencialmente recuperem este contaminante.

A alternativa de minimização do impacto ambiental, de um processo de galvanoplastia que gera resíduos classificados como perigosos, voltada apenas ao tratamento dos efluentes e à disposição dos resíduos sólidos, não leva a competitividade que o mercado exige, torna-se necessário uma alternativa para minimização da geração de resíduos com a separação e reutilização dos componentes dos banhos eletrolíticos que estavam contaminando os efluentes.

Esta alternativa de minimização da geração de resíduos e reutilização dos contaminantes dos efluentes líquidos é apresentado neste trabalho. Tal alternativa

consiste em utilizar e desenvolver os conceitos de instabilidade de complexos para separar e reutilizar os íons cianeto e íons zinco contidos nos efluentes líquidos oriundos das águas de lavagens dos banhos cianídricos de eletrodeposição de zinco.

O presente trabalho também busca, após o estudo das condições do setor de tratamento de superfície, estabelecer técnicas que além de reduzir a geração de resíduos, reduzam também o risco do tratamento de efluentes contendo cianetos.

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

A realização desta pesquisa consistiu no desenvolvimento de procedimentos e metodologias para duas etapas distintas. Primeiramente, para a caracterização do resíduo galvânico: identificar as indústrias geradoras, conhecer a composição química dos lodos galvânicos; classificar os resíduos galvânicos segundo a NBR 10004/04; conhecer as formas da destinação atual; identificar os custos de destinação final e avaliar os passivos. Posteriormente, para a minimização da geração de resíduos com a reutilização de cianeto de zinco: identificação da indústria de tratamento de superfície do qual foram coletados os efluentes; caracterização do processo de eletrodeposição utilizado na indústria; caracterização físico-química dos efluentes; ensaios e testes de laboratório para remoção de cianeto e zinco presentes nos efluentes e ensaios e testes para reutilização dos produtos removidos nas soluções (banhos) de produção.

#### 3.1 LEVANTAMENTO DO RESÍDUO GALVÂNICO

Inicialmente, estabelece-se como região geográfica para a pesquisa o município de Curitiba e quatro municípios da Região Metropolitana: Araucária, Colombo, Pinhais e São José dos Pinhais.

##### 3.1.1 Identificação das Indústrias Geradoras de Resíduos Galvânicos

Para identificar o universo das empresas geradoras de resíduos, foram feitos levantamentos de dados junto ao IAP, SINDIMETAL e APETS.

O cruzamento dos dados obtidos gerou uma listagem das empresas potencialmente poluidoras, geradoras de resíduos galvânicos, oficialmente registradas em pelo menos uma das instituições citadas acima. A terceirização é muito intensa nesta área de tratamento de superfície, tornando-se muito difícil atingir 100 % das empresas, principalmente as que atuam de forma irregular.

Segundo cadastro do IAP, foram identificadas 550 empresas em Curitiba e Região Metropolitana com atividades relacionadas a tratamento de superfície como: fabricação de máquinas, estruturas, peças, utensílios, acessórios, artefatos em ferro e aço: fundido, forjados, arames ou laminados. Estima-se que 200 tenham instalações de galvanoplastia e/ou pintura. Destas, 40 empresas foram escolhidas



para serem visitadas para a aplicação de um questionário, instrumento de coleta de dados, conforme Quadro 3.1.

**Quadro 3.1 – INSTRUMENTO DE COLETA DE DADOS**

<b>PESQUISA COM AS EMPRESAS ASSOCIADAS DA APETS</b>	
Empresa:	
Entrevistado:	
Número de Empregados:	Porte:
Produção Própria ou Prestador de Serviço:	
Processo de Tratamento de Superfície:	
Forma de Tratamento de Efluentes (manual ou automático):	
Desaguamento do Lodo (leito de secagem ou filtro prensa):	
Resíduos Gerados:	
Quantidade Mensal:	
Passivo:	
Forma de Destinação Atual:	
Custo da Destinação Atual:	
Destinações já Utilizadas (forma e custo):	
Conhece as Formas de Destinação Possíveis:	
Participou de Cursos ou Palestras sobre Formas de Destinação:	
Planilha de Custo Contempla a Destinação de Resíduos:	
Já foi procurado por Empresas de Destinação de Resíduos:	
Permite Utilizar estes Dados para Trabalho de Pesquisa da UFPR:	

O critério utilizado para a escolha das empresas foi o de estarem associadas à entidade de classe APETS e atenderem ao pré-requisito de estarem devidamente licenciadas junto ao órgão ambiental e, conseqüentemente, possuírem atividades galvânicas com instalações de tratamento de efluentes em operação.

Através do instrumento de coleta de dados aplicado buscou-se conhecer: o porte da empresa, o processo/tipologia, o tratamento de efluentes, o resíduo gerado, o passivo, a forma e o custo da destinação final. O instrumento buscou, ainda, identificar o nível de conhecimento dos empresários e/ou técnicos das empresas com relação à disposição dos resíduos, o repasse dos custos de disposição ao preço de venda e por fim a permissão para a divulgação dos dados da pesquisa.

Durante as visitas às empresas, foi possível a verificação *in loco* dos processos e instalações de produção, condições das ETEs e dos lodos estocados, o que auxiliou na definição do porte da empresa, que foi estabelecido de forma subjetiva em função da capacidade de investimento.

As 40 empresas visitadas foram divididas em três grupos: pequena, média e grande, de acordo com o investimento da empresa nas instalações de processo e de meio ambiente (estações de tratamento de efluentes) em manuais, semi-automáticas e automáticas.

### 3.1.2 Determinação da Composição Química do Lodo Galvânico

Nesta fase foram utilizadas informações baseadas em um Banco de Dados de análises de lodo galvânico, de empresas geradoras do Paraná, Santa Catarina e São Paulo, principalmente as prestadoras de serviços.

O Banco de Dados era composto por 130 Laudos de Análise realizadas entre 2003 e 2005, divididos nos seguintes segmentos de processo da Indústria Galvânica ou de Tratamento de Superfície (Quadro 3.2):

**Quadro 3.2 – NÚMERO DE LAUDOS POR PROCESSO DE TRATAMENTO DE SUPERFÍCIE**

<b>Processo</b>	<b>Nº de Laudos</b>
Zincagem a Fogo	05
Anodização	08
Cartão Telefônico	13
Zincagem	14
Fosfatização	25
Galvanoplastia	65
<b>Total</b>	<b>130</b>

Estes processos definem os tipos de lodos gerados, facilitando a sua classificação em função dos contaminantes presentes. As empresas visitadas representaram apenas quatro desses processos: Anodização, Fosfatização, Galvanoplastia e Zincagem.

### Metodologia dos ensaios analíticos

Os ensaios analíticos para a determinação da composição química dos resíduos galvânicos foram realizados no laboratório da empresa Eletrofor Reciclagem Ltda., localizada na Cidade Industrial de Curitiba.

Através da análise de Espectroscopia de Absorção Atômica foram quantificados os metais constituintes do resíduo galvânico. A análise foi realizada em aparelho da marca Varian, modelo A 50.

As análises foram realizadas de acordo com o *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater* (APHA,1998).

Metodologias:

1. Metais: Análise de Espectroscopia de Absorção Atômica
2. Insolúveis e Umidade: Análise de Gravimetria

Metais Analisados:

**Quadro 3.3 – LIMITE DE DETECÇÃO DOS METAIS**

<b>Metal</b>	<b>Limite de Detecção (mg/L)</b>	<b>Metal</b>	<b>Limite de Detecção (mg/L)</b>
Al	0,05	Mn	0,02
Ba	0,01	Mo	0,02
Bi	0,02	Ni	0,01
Ca	0,05	Pb	0,05
Co	0,02	Sb	0,02
Cr	0,02	Sn	0,02
Cu	0,01	Sr	0,02
Fe	0,01	Zn	0,01
Mg	0,02		

### **Amostras de resíduos galvânicos analisados**

A coleta de amostras dos resíduos galvânicos seguiram os procedimentos de amostragem estabelecidos pela NBR 10007/04 no item 4.2.1 Amostragem em tambores e recipientes similares.

A composição dos resíduos galvânicos tem relação direta com o processo galvânico que deu origem, conforme descrito a seguir. As amostras de resíduos obtidas para análise são misturas geradas no tratamento físico químico de efluentes concentrados e diluídos, apresentando uma característica química que se reproduz para um mesmo processo:

- Resíduos de instalações de anodização – são compostos de lodos da ETE e de sedimentos de banho de decapagem alcalina das peças de alumínio. Não foram considerados lodos de instalações que tem passivação do alumínio com soluções à base de cromo hexavalente.
- Resíduos de instalações de fosfatização e pintura – são compostos de lodos da ETE e borra (sedimento) do banho de fosfato. Oriundos principalmente das unidades de fosfatização, não foram consideradas as borras das cabinas de pintura. As borras de tintas de acabamento já possuem destinação definida em empresas de reciclagem que produzem tintas de Segunda Linha.
- Resíduos de instalações de galvanoplastia que podem ter um ou mais dos seguintes processos: cromagem decorativa, cromagem dura e cromagem de ABS, associados ou não aos processos de anodização, cobreagem, niquelagem, estanhagem e zincagem – são lodos de ETE, sedimentos de banhos, soluções decapantes e condicionadores de ABS.
- Resíduos de instalações de zincagem – são compostos de lodos da ETE e sedimentos de banho de zinco. Apesar da grande maioria das empresas ainda utilizarem processos à base de cianetos, só foram analisados os resíduos que se encontravam descontaminados, com oxidação completa do cianeto.

### Apresentação dos resultados

Para as amostras de resíduos de anodização, galvanoplastia e zincagem, os resultados encontrados foram transformados em hidróxidos hidratados, por ser esta a forma mais provável em que os metais se encontram nos lodos de estação de tratamento de efluentes que utilizam processos físico-químicos.

Na determinação do fator de conversão de metal para hidróxido hidratado serão utilizados os maiores níveis de hidratação, conforme consta na literatura e demonstrado no Quadro 3.4.

Os níveis de hidratação diferem de metal para metal, por exemplo: Zn (OH)<sub>2</sub>; Ni (OH)<sub>2</sub>. H<sub>2</sub>O; Cr (OH)<sub>3</sub>.3H<sub>2</sub>O; Ba (OH)<sub>2</sub>.8H<sub>2</sub>O.

**Quadro 3.4 – FATOR DE CONVERSÃO DE METAL EM HIDRÓXIDO HIDRATADO**

METAL		HIDRÓXIDOS		FATOR
Elemento	Massa Atômica	Hidróxido	Massa Molecular	Hidróxido/Metal
Al	26,981	Al(OH) <sub>3</sub>	77,9780	2,8901
Ba	137,340	Ba(OH) <sub>2</sub> .8H <sub>2</sub> O	315,3300	2,2960
Bi	208,980	Bi(OH) <sub>3</sub>	259,9770	1,2440
Ca	40,080	Ca(OH) <sub>2</sub>	74,0780	1,8483
Co	58,933	Co(OH) <sub>2</sub>	92,9310	1,5769
Cr	51,996	Cr (OH) <sub>3</sub> .3H <sub>2</sub> O	156,9900	3,0193
Cu	63,540	Cu(OH) <sub>2</sub>	97,5380	1,5351
Fe	55,847	Fe(OH) <sub>2</sub>	89,8450	1,6088
Fe <sup>+3</sup>	55,847	Fe(OH) <sub>3</sub>	106,8440	1,9132
Mg	24,312	Mg(OH) <sub>2</sub>	58,3100	2,3984
Mn	54,938	Mn(OH) <sub>2</sub>	88,9360	1,6188
Mo	95,940	Mo (OH) <sub>2</sub> .8H <sub>2</sub> O	273,9300	2,8552
Ni	58,710	Ni(OH) <sub>2</sub> .H <sub>2</sub> O	110,7070	1,8857
Pb	207,190	Pb(OH) <sub>2</sub>	241,1880	1,1641
Sb	121,750	Sb(OH) <sub>3</sub>	172,7470	1,4189
Sn	118,690	Sn(OH) <sub>2</sub>	152,6880	1,2864
Sr	87,620	Sr (OH) <sub>2</sub> .8H <sub>2</sub> O	265,6100	3,0314
Zn	65,370	Zn(OH) <sub>2</sub>	99,3680	1,5201

Para as amostras de resíduos de fosfatização os resultados encontrados foram transformados em fosfatos hidratados, por ser esta a forma mais provável em que os metais se encontram no resíduo de fosfatização, conforme orientação de especialistas na formulação de soluções fosfatizantes.

Na determinação do fator de conversão de metal para fosfato hidratado serão utilizados os maiores níveis de hidratação, conforme consta na literatura e demonstrado no Quadro 3.5.

Os níveis de hidratação diferem de metal para metal, por exemplo:  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ,  $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ .

**Quadro 3.5 – FATOR DE CONVERSÃO DE METAL EM FOSFATO HIDRATADO**

METAL		FOSFATOS		FATOR
Elemento	Massa Atômica	Fosfato	Massa Molecular	Fosfato/Metal
Al	26,981	$\text{AlPO}_4$	121,9470	4,5197
Ba	137,340	$\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$	601,9520	4,3829
Bi	208,980	$\text{BiPO}_4$	303,9460	1,4544
Ca	40,080	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	310,1720	2,5796
Co	58,933	$\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	510,7230	2,8887
Cr	51,996	$\text{CrPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	254,9560	4,9034
Cu	63,540	$\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	434,5490	2,2797
Fe	55,847	$\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	501,4650	2,9931
$\text{Fe}^{+3}$	55,847	$\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	186,8110	3,3450
Mg	24,312	$\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	352,8630	4,8380
Mn	54,938	$\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2$	354,7460	2,1524
Mo	95,940	$\text{Mo}_3(\text{PO}_4)_3$	477,7520	1,6599
Ni	58,710	$\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	510,0540	2,8959
Pb	207,190	$\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$	811,5020	1,3056
Sb	121,750	$\text{SbPO}_4$	216,7160	1,7800
Sn	118,690	$\text{Sn}_3(\text{PO}_4)_2$	546,0020	1,5334
Sr	87,620	$\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2$	452,7920	1,7226
Zn	65,370	$\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	458,0380	2,3356

### 3.1.3 Definição da Classificação do Resíduo Galvânico

Em função do grande número de amostras, optou-se pela não realização os ensaios de lixiviação e solubilização e classificar os resíduos galvânicos baseado na identificação dos processos e constituintes do resíduo (resultados dos ensaios da massa bruta), comparando com as listagens dos anexos, conforme prevê o item 4.1 da NBR 10004/04. O Quadro 3.6 mostra os passos para classificação do resíduo.

#### Processo de classificação

A classificação de resíduos envolve a identificação do processo ou atividade que lhes deu origem e de seus constituintes e características e a comparação destes com listagens de resíduos e substâncias cujo impacto à saúde e ao meio ambiente é conhecido.

A identificação dos constituintes a serem avaliados na caracterização do resíduo deve ser criteriosa e estabelecida de acordo com as matérias-primas, os insumos e o processo que lhe deu origem.

#### Laudos de classificação

O laudo de classificação pode ser baseado exclusivamente na identificação do processo produtivo, quando do enquadramento do resíduo nas listagens dos Anexos A ou B (Anexo A – Resíduos perigosos de fontes não específicas, Anexo B – Resíduos perigosos de fontes específicas). Deve constar no laudo de classificação a indicação da origem do resíduo, descrição do processo de segregação e descrição do critério adotado na escolha de parâmetros analisados, quando for o caso, incluindo os laudos de análises laboratoriais.

#### Metodologia:

**Quadro 3.6 – CLASSIFICAÇÃO DOS RESÍDUOS GALVÂNICOS**

<b>Resíduo</b>	<b>Sim</b>	<b>Não</b>
O resíduo tem origem conhecida?	Verificar anexos A e B	Ensaio - Massa Bruta
Consta nos anexos A ou B?	<b>Resíduo Perigoso classe I</b>	Verificar resultados da Análise de Massa Bruta
Dos constituintes da Massa Bruta tem substâncias (em concentrações) que conferem periculosidade ao resíduo? – Anexo C	<b>Resíduo Perigoso classe I</b>	<b>Resíduo Não Perigoso classe II</b> (verificar Anexo G)
Dos constituintes da Massa Bruta tem substâncias (em concentrações) que possam ser solubilizados em concentrações superiores ao Anexo G	<b>Resíduo Não Inerte classe II A</b>	<b>Resíduo Inerte classe II B</b>

#### 3.1.4 Identificação das Formas de Destinação dos Resíduos Galvânicos

As formas de destinação e/ou disposição consideradas, foram aquelas Licenciadas e disponíveis no Estado do Paraná: aterro industrial; co-processamento em fornos de cimento e reciclagem. Foi considerado, também, como uma forma de disposição temporária à estocagem interna do resíduo na empresa.

Considerou-se, também, como válida a forma de destinação em que já houvesse uma negociação ou renovação em que a empresa geradora já tivesse a Licença Ambiental, que autoriza o transporte do resíduo entre as empresas, obtida junto ao IAP.

#### 3.1.5 Identificação da Destinação de Menor Custo

Foram consideradas para levantamento de custo as seguintes condições:

- Alternativas de destinação: aterro industrial para resíduo classe I; aterro industrial para resíduo classe II; co-processamento para resíduo classe I; co-processamento para resíduo classe II e reciclagem resíduos classe I e II .
- Amostras: conforme laudos de classificação de resíduo apresentado no item 3.1.3 (resíduo de anodização – classe II; resíduo de fosfatização – classe II; resíduo de cromagem – classe I e resíduo de zincagem – classe I).
- O custo de co-processamento não contempla o custo de projeto apresentado pela gerenciadora justificando a incorporação do resíduo como complemento de matéria-prima (reaproveitamento), rateado na remessa anual.
- Custo de transporte em empresa especializada e devidamente licenciada para resíduos perigosos.
- Custo médio por tonelada de resíduo destinado, levantado de janeiro a julho de 2.006, informado pelas empresas geradoras.

#### 3.1.6 Levantamento de Passivos

Foram considerados passivos os resíduos estocados há mais de um ano ou que nunca tiveram uma forma de destinação e/ou disposição, sem considerar as condições de embalagem e estocagem, conforme prevê a norma NBR 12235/87 e mostrado na Figura 3.1.



**Figura 3.1 – FORMA ADEQUADA DE ACONDICIONAMENTO E ESTOCAGEM DE RESÍDUOS PERIGOSOS**



### 3.2 REMOÇÃO E REUTILIZAÇÃO DE CIANETO CONTAMINANTE DE EFLUENTES

Apesar dos riscos de acidentes envolvidos no manejo do banho cianídrico e dos danos ambientais causados pelos resíduos industriais produzidos, ainda é muito comum a sua utilização nas indústrias galvânicas, motivadas principalmente pelo baixo custo operacional quando comparados aos processos isentos de cianetos (SILVA et al., 2006).

A segunda etapa deste capítulo do trabalho tem por objetivo o desenvolvimento de procedimentos e metodologias para a remoção de cianeto das águas de lavagem do banho de zinco. Este estudo visa a minimização de efluentes contendo cianeto com a reutilização dos contaminantes no reforço do banho.

Inicialmente, das 11 empresas da tipologia zincagem entrevistadas na primeira etapa, 7 foram escolhidas, por serem de pequeno porte e possuírem exclusivamente processo cianídrico de eletrodeposição de zinco, para coleta de lodo da ETE e sedimento do banho para análise da caracterização da presença ou não do cianeto no resíduo. Dentre as 7 empresas uma foi escolhida, também, para coleta dos efluentes líquidos.

### 3.2.1 Determinação da Caracterização do Lodo de Zincagem

#### **Materiais**

- amostras dos lodos de ETE, 6 empresas.
- amostras de sedimento de banho, 1 empresa.

Cada amostra foi coletada em dois frascos de plástico de 250 mL.

#### **Metodologia dos ensaios analíticos**

Os ensaios analíticos para determinação dos metais e cianeto total dos lodos de ETE foram realizados em dois laboratórios diferentes em função da técnica utilizada:

- Metais - laboratório da empresa Eletrofor Reciclagem Ltda.  
Análise de Espectroscopia de Absorção Atômica realizada de acordo com o *Standard Methods for the Examinations of Water and Wastewater*, (APHA, 1998).
- Cianeto total – laboratório do TECPAR Instituto de Tecnologia do Paraná  
Análise de Espectrofotometria do UVvisível realizadas de acordo com o *Standard Methods for the Examinations of Water and Wastewater*, (APHA, 2000).

### 3.2.2 Identificação da Indústria de Tratamento de Superfície e Caracterização do Processo de Eletrodeposição Utilizado

Trata-se de pequena indústria do setor de tratamento de superfície, com processo de zincagem cianídrica, prestadora de serviços para o setor elétrico, aramado e automobilístico localizada na Região Metropolitana de Curitiba.

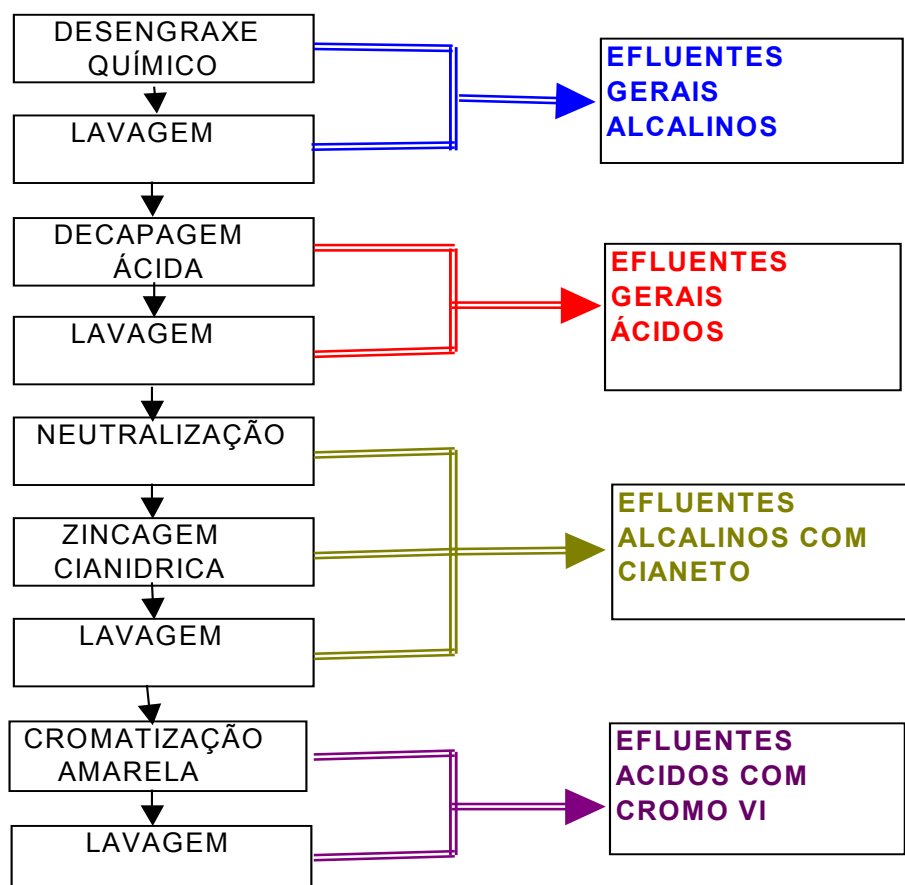
Processo: Fluxograma do processo, Figura 3.2

Tratamento de efluentes:

- Sistema: batelada
- Controle de operação: manual
- Critério de descarte das águas de lavagem: semanal
- Desaguamento do lodo: leito de secagem
- Monitoramento: apenas da solicitação do Licenciamento
- Destinação do Resíduo: armazenagem interna em tambores plásticos, não tendo classificação.

A coleta de dados da indústria de tratamento de superfície foi feita em entrevista informal com o empresário e funcionários, quando do acompanhamento do processo ou durante as visitas para coleta de amostra de efluentes.

**Figura 3.2 – FLUXOGRAMA DO PROCESSO DE ZINCAGEM CIANÍDRICA**



### 3.2.3 Determinação da Caracterização Físico-Química do Efluente

#### **Materiais**

As amostras de efluentes brutos das águas de lavagem dos banhos cianídricos de eletrodeposição de zinco foram coletadas uma vez por semana conforme cronograma de descarte estabelecido pela empresa:

- embalagem: plástica de 5 litros
- preservação: recomendado pH acima de 12 e temperatura menor de 10 °C (refrigerado).

## Metodologia dos ensaios analíticos

Os ensaios analíticos para determinação dos metais e cianeto total dos efluentes líquidos foram realizados em dois laboratórios diferentes em função da técnica utilizada:

- Metais - laboratório da empresa Eletrofor Reciclagem Ltda.  
Análise de Espectroscopia de Absorção Atômica realizada de acordo com o *Standard Methods for the Examinations of Water and Wastewater* (APHA, 1998).
- Cianeto total – laboratório do SENAI/CETSAM – Centro de Tecnologia em Saneamento e Meio Ambiente  
Análise de Espectrofotometria do UVvisível realizadas de acordo com o *Standard Methods for the Examinations of Water and Wastewater* (APHA, 1998) e *Hach Company*.

### 3.2.4 Ensaios e Testes para Remoção de Cianetos Presentes nos Efluentes.

#### Materiais

1. Efluente bruto – água de lavagem do processo de zinco cianídrico.
2. Reagentes para determinação titulométrica de cianeto: Nitrato de Prata 0,1 M e Iodeto de Potássio 10% p/v.
3. Como reagente para precipitação de cianeto foi escolhida uma solução comercial de sulfato de zinco fornecida com as características:

#### Quadro 3.7 - CERTIFICADO DE ANÁLISE DA SOLUÇÃO DE SULFATO DE ZINCO

Parâmetro	Especificação	Resultado
Densidade	1,37 a 1,41 g/mL	1,37 g/mL
pH	3,00 a 5,00	5,00
Zinco	238,0 a 258,0 g/L	253,8 g/L
Ferro	< 0,01 g/L	< 0,01 g/L
Chumbo	< 0,01 g/L	< 0,01 g/L

4. Equipamentos: pHmetro, agitador magnético, micro pipeta e vidraria para filtração e análise volumétrica.

### **Metodologia dos testes para remoção de cianetos**

Os ensaios buscavam determinar a condição em que ocorresse a maior remoção de cianeto por precipitação.

Sobre uma alíquota fixa de efluente, com o sistema em agitação e leitura contínua de pH, adicionar quantidades diferentes de solução de sulfato de zinco. Filtrar o precipitado formado e determinar a concentração de zinco e cianeto total no filtrado.

Como os ensaios de determinação de cianetos são demorados, para acelerar a seqüência dos testes, foi feita determinação prévia de cianetos pelo método titulométrico com Nitrato de Prata (SCHELLE, 1998; SILOS, 2003). Esta determinação não é precisa em função da baixa concentração, serve apenas para orientar os próximos testes.

### **Metodologia dos ensaios analíticos**

Os ensaios analíticos para a determinação de zinco e cianeto total dos efluentes tratados foram realizados em dois laboratórios diferentes em função da técnica utilizada:

- Zinco - laboratório da empresa Eletrofor Reciclagem Ltda.  
Análise de Espectroscopia de Absorção Atômica realizada de acordo com o *Standard Methods for the Examinations of Water and Wastewater* (APHA, 1998).
- Cianeto total – laboratório do SENAI/CETSAM – Centro de Tecnologia em Saneamento e Meio Ambiente  
Análise de Espectrofotometria do UVvisível realizadas de acordo com o *Standard Methods for the Examinations of Water and Wastewater* (APHA, 1998) e Hach Company.

### 3.2.5 Ensaios e Testes para Reutilização do Cianeto de Zinco nas Soluções de Produção.

#### **Material**

1. Cianeto de zinco – precipitado obtido da remoção de cianeto.
2. Reagentes para determinação titulométrica de zinco: solução de EDTA 0,1M, Hidróxido de Amônio PA. e indicador Eriocromo T.
3. Reagentes para determinação titulométrica de cianeto: Nitrato de Prata 0,1 M e Iodeto de Potássio 10% p/v.
4. Produtos químicos comerciais para montagem de solução cianídrica de eletrodeposição de zinco: Cianeto de Sódio, Óxido de Zinco, Soda Caústica e Aditivos.
5. Equipamentos: Fonte de corrente contínua e Célula de Hull.

#### **Metodologia dos ensaios de reutilização**

Para que fosse possível a avaliação da reutilização do cianeto de zinco precipitado, preparou-se uma solução original e três soluções com proporção de 10, 20 e 30% do cianeto recuperado, para eletrodeposição de zinco procedendo-se os seguintes testes:

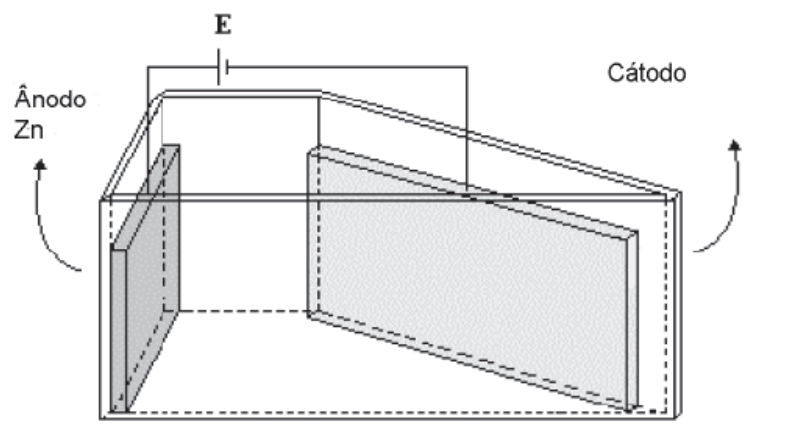
- determinação titulométrica dos parâmetros: zinco, cianeto e soda em comparação com uma solução industrial (SCHELLE, 1998; SILOS, 2003).
- teste de deposição de zinco em célula de Hull.

#### **Experimentos em célula de Hull**

A célula de Hull, Figura 3.3, constitui-se de uma miniatura do banho galvânico, para trabalhos de laboratório, empregando-se um volume de 250 mL (SCHELLE, 1998).

As características óticas e corrosivas da superfície eletrodepositada dependem da relação entre as diferentes concentrações de produtos químicos do banho. Com a célula de Hull, pode-se determinar e otimizar as melhores concentrações dos diferentes produtos químicos. A vantagem é que com esta célula se pode trabalhar com os mesmos parâmetros que são empregados no processo (SCHELLE, 1998).

**Figura 3.3 – DIAGRAMA ESQUEMÁTICO DA CÉLULA DE HULL.**



Fonte: SILVA et al. (2006).

Ânodo: zinco metal

Cátodo: latão polido

Fonte de energia: retificador de corrente contínua de bancada

Os experimentos em célula de Hull são feitos com o objetivo de avaliar o intervalo de densidades de corrente que promove a formação dos melhores eletrodepósitos. O ensaio de célula de Hull faz uso da seguinte equação empírica:

$$d = I (5,102 - 5,24 \log L) \quad (15)$$

onde  $d$  é a densidade de corrente no cátodo em  $A/dm^2$ ,  $I$  é a corrente aplicada em A e  $L$ , o comprimento ao longo do painel de eletrodeposição (cátodo) em cm (SILVA et al., 2006).

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados os resultados das duas etapas deste trabalho. Primeiramente, para a caracterização do resíduo galvânico e, posteriormente para a reutilização de cianeto de zinco no processo.

### 4.1 CARACTERIZAÇÃO DO RESÍDUO GALVÂNICO

Os resultados apresentados a seguir foram originados do processamento dos dados obtidos pela aplicação do questionário às 40 empresas de tratamento de superfície associadas à entidade de classe APETS.

#### 4.1.1 Indústrias Geradoras de Resíduos Galvânicos

##### **Perfil das empresas pesquisadas**

O Quadro 4.1 expressa o número de funcionários do setor de tratamento de superfície (por faixas), uma vez que muitas empresas apresentam mais de uma atividade. Esta informação pode dar idéia de como se chegar ao porte da empresa.

**Quadro 4.1 – NÚMERO DE FUNCIONÁRIOS DA EMPRESA OU SETOR DE TRATAMENTO DE SUPERFÍCIE**

<b>FUNCIONÁRIOS</b>	<b>NÚMERO DE EMPRESAS</b>	<b>PERCENTUAL (%)</b>
De 1 a 10	17	42,50
De 11 a 20	11	27,50
De 21 a 30	7	17,50
Acima de 31	5	12,50

Os dados acima evidenciam que o setor de tratamento de superfície é formado por empresas que empregam um número pequeno de funcionários, 87,50% das empresas pesquisadas empregam até 30 funcionários.

O Quadro 4.2 expressa o número de empresas de acordo com o porte.



**Quadro 4.2 – NÚMERO DE EMPRESAS SEGUNDO O CRITÉRIO DE PORTE – INVESTIMENTO**

<b>Grupo de Empresas</b>	<b>Número de Empresas</b>	<b>Instalações: Processo e ETE</b>
Pequenas	24	Manual
Medias	10	Semi-Automatizadas
Grandes	6	Automatizadas

A falta de conhecimento técnico, administrativo e financeiro é sempre apontada como um dos principais problemas para sobrevivência das pequenas empresas. O instrumento de coleta de dados buscou quantificar o problema com relação ao gerenciamento de resíduo.

O Quadro 4.3 apresenta o resultado de quatro questões do questionário aplicado nas empresas pesquisadas que buscaram identificar: o nível de conhecimento da empresas, o interesse de seus administradores ou técnicos, o repasse dos custos de destinação e a utilização dos dados para pesquisa.

**Quadro 4.3 – QUESTÕES DE AVALIAÇÃO DO CONHECIMENTO DAS EMPRESAS**

<b>Questões</b>	<b>Sim</b>	<b>Não</b>
Conhecimento das Formas de Destinação de Resíduos Galvânicos	22	18
Participação em Cursos ou Palestras sobre Destinação de Resíduos	25	15
Custo da Destinação de Resíduos repassado ao preço de venda	13	27
Permite a utilização dos dados para pesquisa da UFPR	38	2

### **Processos de tratamento de superfície**

O Quadro 4.4 apresenta a classificação dos processos galvânicos ou de tratamento de superfície a que as empresas pesquisadas se dedicam.

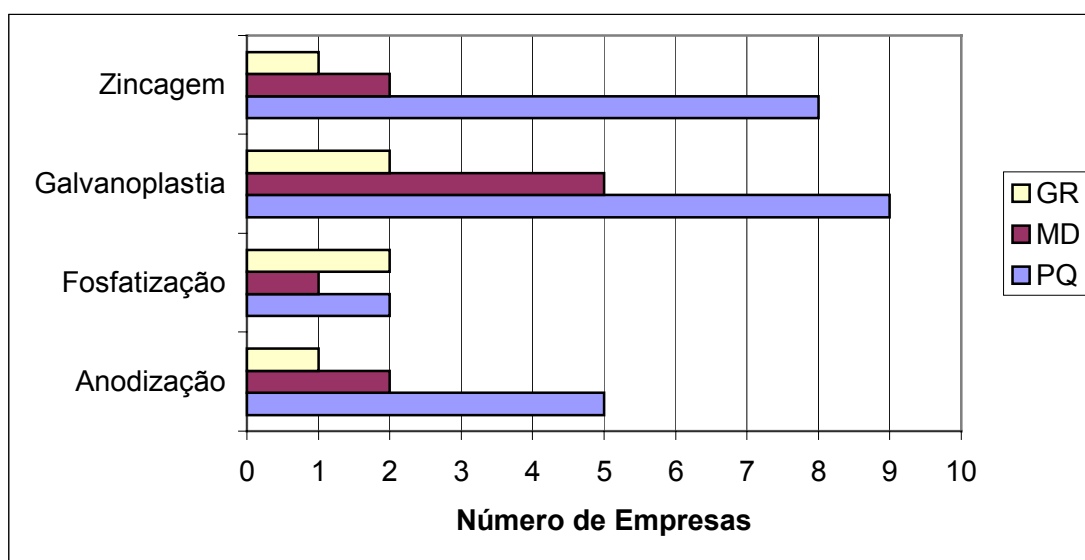
**Quadro 4.4 – CLASSIFICAÇÃO DAS EMPRESAS COM RELAÇÃO AO PROCESSO**

Processo	Número de Empresas
Anodização	8
Fosfatização	5
Galvanoplastia	16
Zincagem	11
Total	40

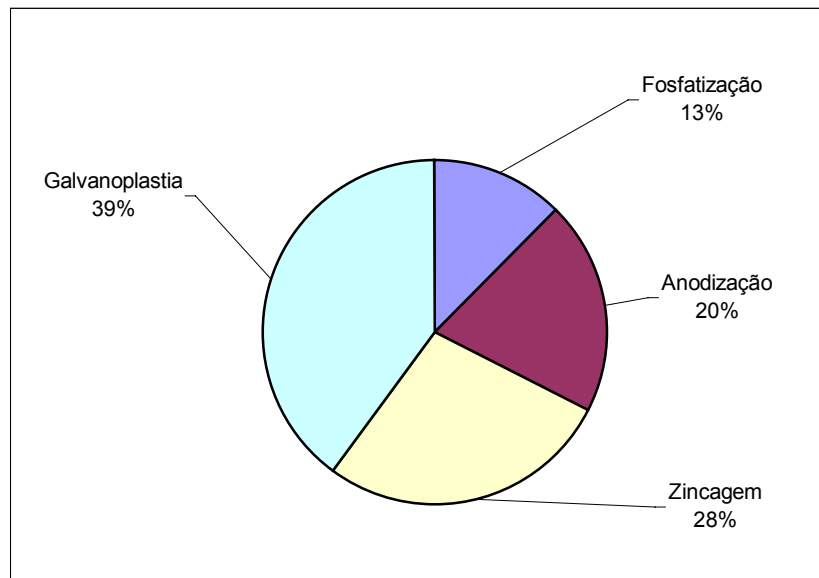
A composição química dos resíduos galvânicos tem relação direta com o processo galvânico que deu origem, os resíduos tem características químicas que se reproduz para um mesmo processo.

O grande número de empresas de tratamento de superfície é representado pelas Cromagens, conforme mostram a Figura 4.1 e a Figura 4.2, que são as empresas mais tradicionais e com maior número de processos. Obrigatoriamente em uma empresa de Cromagem Decorativa tem outros processos como a Cobreagem e/ou Niquelagem e em algumas situações extremas: Estanhagem, Zincagem e Anodização.

**Figura 4.1 – NÚMERO DE EMPRESAS / PROCESSO VERSUS O PORTE**



A Cromagem, em função da cromagem do plástico ABS, também é responsável pelo termo pelo qual todas as empresas de tratamento de superfície hoje são conhecidas, Galvanoplastia.

**Figura 4.2 – PERCENTUAL DE EMPRESAS POR PROCESSO****Quantidade de resíduo gerado**

Os valores expressos no Quadro 4.5 evidenciam que as empresas de grande porte são responsáveis pela geração da maior quantidade de resíduos galvânicos.

**Quadro 4.5 – GERAÇÃO DE RESÍDUO DE ACORDO COM O PORTE DAS EMPRESAS**

Grupo de Empresas	Quantidade Gerada	% Resíduo Gerado
Grandes	(69 t/mês)	86,18
Medias	(4 t/mês)	5,16
Pequenas	(7 t/mês)	8,66

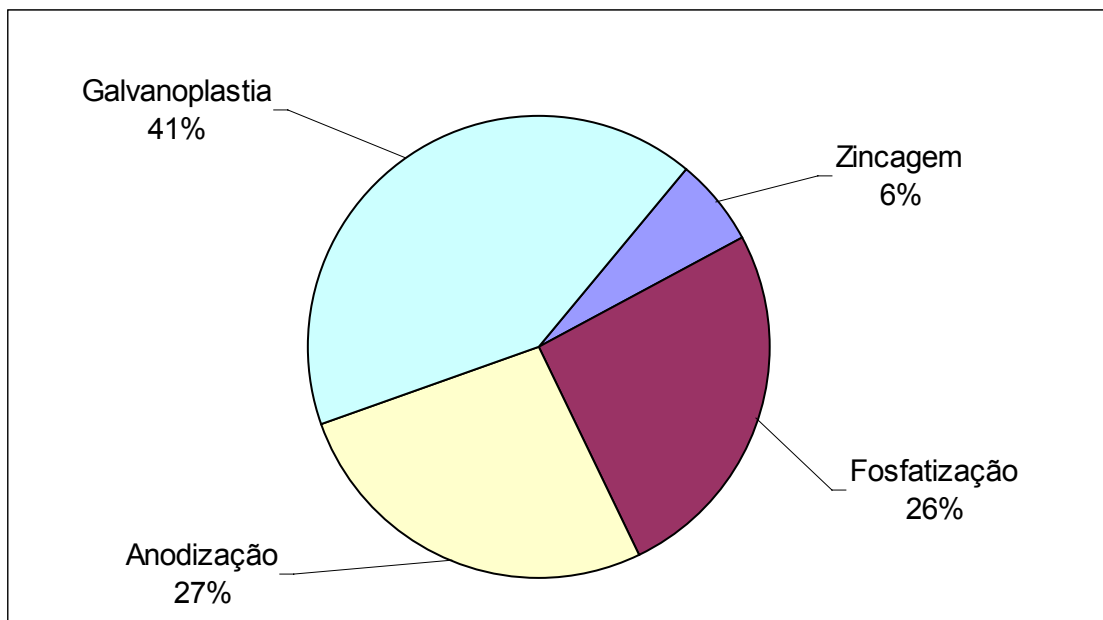
A grande quantidade de resíduo gerado no processo de galvanoplastia é devido a uma única empresa que, sozinha, é responsável por 75% do total gerado neste processo. Em função das empresas dos setores de eletrodomésticos e automobilísticos, o processo de fosfatização é o responsável pela maior média de geração de resíduos por empresa, Quadro 4.6.

**Quadro 4.6 – FORMAS DE PROCESSO DE ACORDO COM O PORTE DA EMPRESA**

Processo/Porte	Grande	Média	Pequena	Total	Quantidade Gerada (kg/mês)	Média (kg/empresa)
Anodização	1	2	5	8	21.350	2.669
Fosfatização	2	1	2	5	20.470	4.094
Galvanoplastia	2	5	9	16	33.340	2.084
Zincagem	1	2	8	11	4.900	445
<b>Total</b>	6	10	24	40	80.060	2.002

O processo de galvanoplastia, apesar de ter a segunda menor média de geração de resíduo por empresa, tem a maior quantidade gerada em função do maior número de empresas, Figura 4.3.

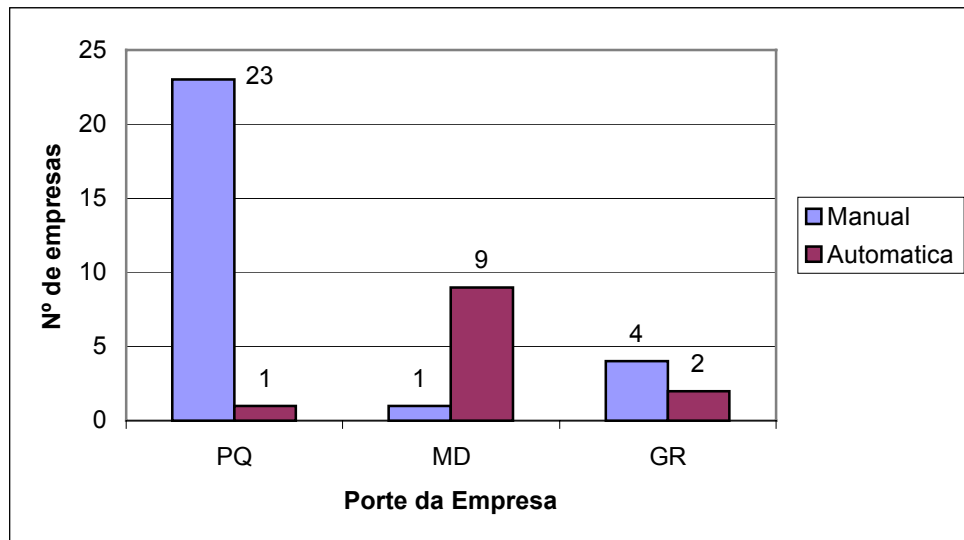
**Figura 4.3 – PERCENTUAL DE RESÍDUO GERADO POR TIPO DE PROCESSO.**



### Sistemas de tratamento de efluentes e deságüe do lodo

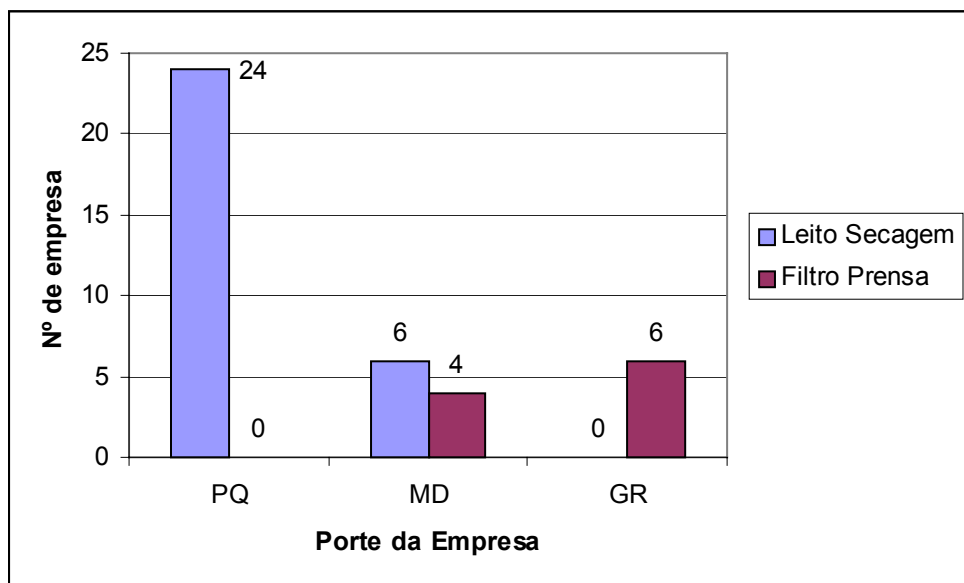
A Figura 4.4 apresenta gráfico do porte da empresa em relação aos sistemas de operação das estações de tratamento de efluentes.

**Figura 4.4 – NÚMERO DE EMPRESAS VERSUS O SISTEMA DE TRATAMENTO DE EFLUENTES**



A Figura 4.5 apresenta gráfico do porte da empresa em relação à forma de desaguamento do lodo galvânico gerado nas estações de tratamento.

**Figura 4.5 – NÚMERO DE EMPRESAS VERSUS A FORMA DE DESAGUAMENTO DO LODO**



As grandes empresas têm sistemas de tratamento de efluentes automáticos com desaguamento por filtro prensa e, justamente, as pequenas empresas que já tem dificuldade de controle de seus processos, tem sistemas de tratamento de efluentes manuais com desaguamento por leito de secagem, agravando ainda mais o problema ambiental deste segmento industrial.

Foram identificadas duas situações diferentes em relação à umidade do lodo. A primeira com relação à diferença no processo de desaguamento do lodo, leito de secagem e filtro prensa, que geram lodos com percentuais de umidades muito diferentes. A segunda com relação à falta de controle do processo, onde a umidade fornecida pela maioria das empresas não condiz com as informações descritas na literatura:

- Filtro prensa – umidade esperada em torno de 60 a 80%;
- Leitos de secagem – umidade esperada acima de 80%

#### 4.1.2 Composição Química do Lodo Galvânico

##### 4.1.2.1 Composição do resíduo de anodização

#### Laudo de Análise de Massa Bruta

Amostra - Lodo de estação de tratamento de efluentes e sedimento de banho

Procedência - Instalação de anodização

**Quadro 4.7 – LAUDO DE ANÁLISE DA MASSA BRUTA DAS AMOSTRAS 4, 15, 23-I e 23-II**

	Amostra 4		Amostra 15		Amostra 23-I		Amostra 23-II	
Parâmetro	[metal]	[Hidróxidos]	[metal]	[Hidróxidos]	[metal]	[Hidróxidos]	[metal]	[Hidróxidos]
Metal	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg
Al	120.410	347.997	62.880	181.729	106.780	308.605	133.750	386.551
Ba	0	0	0	0	0	0	0	0
Bi	0	0	0	0	20	25	10	12
Ca	42.710	78.941	18.290	33.805	6.910	12.772	2.730	5.046
Co	80	126	0	0	0	0	0	0
Cr	100	302	10	30	10	30	10	30
Cu	100	154	10	15	30	46	90	138
Fe	2.140	4.094	1.140	2.181	1.340	2.564	480	918
Mg	3.560	8.538	0	0	1.650	3.957	1.350	3.238
Mn	0	0	0	0	0	0	80	130
Mo	0	0	0	0	0	0	0	0
Ni	2.140	4.035	60	113	10	19	20	38
Pb	100	116	0	0	20	23	10	12
Sb	0	0	0	0	0	0	0	0
Sn	0	0	40	51	130	167	10	13
Sr	0	0	0	0	10	30	20	61
Zn	710	1.079	570	866	50	76	170	258
Insolúvel	1.850	1.850	0	0	2.330	2.330	233.100	233.100
Umidade	532.300	532.300	71.000	710.000	637.600	637.600	251.000	251.000
		<b>979.533</b>		<b>928.793</b>		<b>968.244</b>		<b>880.544</b>
		<b>97,95%</b>		<b>92,88%</b>		<b>96,82%</b>		<b>88,05%</b>

A presença de cálcio e magnésio na composição da massa bruta nos lodos galvânicos é decorrente da utilização de cal como auxiliar de coagulação e ajuste de pH de precipitação dos metais, nas estações de tratamento de efluentes.

A presença de níquel na composição de lodos de anodização, amostra 4, é decorrente da utilização de aditivos para auxiliar a selagem das superfícies anodizadas.

## 4.1.2.2 Composição do resíduo de fosfatização – pintura

**Laudo de Análise de Massa Bruta**

Amostra – Lodo da estação de tratamento de efluentes e sedimento de banho

Procedência – Instalação de fosfatização para pintura

**Quadro 4.8– LAUDO DE ANÁLISE DA MASSA BRUTA DAS AMOSTRAS 7, 16, 29 e 36**

	Amostra 7		Amostra 16		Amostra 29		Amostra 36	
Parâmetro	[metal]	[Fosfatos]	[metal]	[Fosfatos]	[metal]	[Fosfatos]	[metal]	[Fosfatos]
Metal	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg
Al	200	904	0	0	70	316	3.400	15.367
Ba	0	0	80	117	1.600	2.338	110	161
Bi	0	0	0	0	0	0	40	58
Ca	130	335	620	1.599	17.610	45.427	7.930	20.456
Co	0	0	0	0	0	0	20	58
Cr	0	0	0	0	20	98	160	785
Cu	60	137	0	0	0	0	30	68
Fe	85.130	284.760	25.920	86.702	9.610	32.145	121.530	406.518
Mg	10	48	170	822	9.770	47.267	130	629
Mn	0	0	6.380	13.732	1.600	3.444	7.930	17.069
Mo	0	0	0	0	0	0	0	0
Ni	50	145	4.920	14.248	400	1.158	2.640	7.645
Pb	0	0	0	0	10	13	10	13
Sb	0	0	0	0	0	0	0	0
Sn	0	0	0	0	10	15	70	107
Sr	0	0	0	0	0	0	0	0
Zn	20.220	47.638	30.570	72.023	9.610	22.641	31.700	74.685
Insolúvel	0	0	450	450	0	0	9.340	9.340
Umidade	596.700	596.700	710.000	710.000	810.000	810.000	345.000	345.000
	<b>930.667</b>		<b>899.694</b>		<b>964.863</b>		<b>897.959</b>	
	<b>93,07%</b>		<b>89,97%</b>		<b>96,49%</b>		<b>89,80%</b>	

Em função do leve ataque que as superfícies metálicas sofrem durante o processo de fosfatização, o ferro é um dos metais com maior concentração nos lodos de fosfatização.

Os resíduos oriundos de estação de tratamento de instalações de fosfatização (amostras 7, 16 e 29) diferem basicamente em função da composição do banho de fosfatização: fosfato de ferro, fosfato de zinco e fosfato tricatiônico (Mn, Ni e Zn). Os resíduos de sedimento de banho (amostra 36) normalmente apresentam maior concentração de insolúveis e dos metais zinco, manganês e níquel.



## 4.1.2.3 Composição do resíduo de cromagem - galvanoplastia

**Laudo de Análise de Massa Bruta**

Amostra – Lodo de estação de tratamento de efluentes

Procedência - Instalação de cromagem

**Quadro 4.9 – LAUDO DE ANÁLISE DA MASSA BRUTA DAS AMOSTRAS 8, 10, 11 e 12**

	<b>Amostra 8</b>		<b>Amostra 10</b>		<b>Amostra 11</b>		<b>Amostra 12</b>	
<b>Parâmetro</b>	<b>[metal]</b>	<b>[Hidróxidos]</b>	<b>[metal]</b>	<b>[Hidróxidos]</b>	<b>[metal]</b>	<b>[Hidróxidos]</b>	<b>[metal]</b>	<b>[Hidróxidos]</b>
<b>Metal</b>	<b>mg/kg</b>	<b>mg/kg</b>	<b>mg/kg</b>	<b>mg/kg</b>	<b>mg/kg</b>	<b>mg/kg</b>	<b>mg/kg</b>	<b>mg/kg</b>
Al	2.420	6.994	60	173	1.700	4.913	960	2.774
Ba	120	276	10	23	0	0	220	505
Bi	10	12	0	0	0	0	0	0
Ca	12.070	22.309	13.590	25.118	15.920	29.425	206.500	381.674
Co	60	95	0	0	30	47	100	158
Cr	5.420	16.365	33.920	102.415	10.620	32.065	7.000	21.135
Cu	3.250	4.989	70	107	37.160	57.044	39.680	60.913
Fe	411.300	786.899	5.100	9.757	5.310	10.159	26.740	51.159
Mg	690	1.655	340	815	5.840	14.007	47.300	113.444
Mn	860	1.392	0	0	0	0	250	405
Mo	0	0	0	0	0	0	0	0
Ni	2.800	5.280	10	19	31.850	60.060	123.080	232.092
Pb	770	896	10	12	130	151	5.940	6.915
Sb	10	14	0	0	0	0	0	0
Sn	0	0	30	39	0	0	220	283
Sr	0	0	0	0	0	0	0	0
Zn	22.600	34.354	40	61	2.650	4.028	2.550	3.876
Insolúvel	46.220	46.220	0	0	0	0	25.080	25.080
Umidade	8.100	8.100	850.000	850.000	763.400	763.400	96.100	96.100
		<b>935.850</b>		<b>988.540</b>		<b>975.300</b>		<b>996.513</b>
		<b>93,59%</b>		<b>98,85%</b>		<b>97,53%</b>		<b>99,65%</b>

A presença de ferro na composição dos lodos de galvanoplastia é decorrente dos processos de pré tratamento, decapagem, em que as peças são submetidas a soluções ácidas para remoção de carepas e óxidos da superfície.

Os lodos de galvanoplastia são os que apresentam a maior concentração de metais com alto valor agregado, como cobre e níquel, que torna a recuperação destes metais economicamente viável.

### Laudo de Análise de Massa Bruta

Amostra – Lodo de estação de tratamento de efluentes

Procedência - Instalação de cromagem

**Quadro 4.10 – LAUDO DE ANÁLISE DA MASSA BRUTA DAS AMOSTRAS 13, 14, 25 e 26**

	Amostra 13		Amostra 14		Amostra 25		Amostra 26	
Parâmetro	[metal]	[Hidróxidos]	[metal]	[Hidróxidos]	[metal]	[Hidróxidos]	[metal]	[Hidróxidos]
Metal	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg
Al	0	0	130	376	0	0	310	896
Ba	0	0	240	551	0	0	0	0
Bi	0	0	0	0	0	0	0	0
Ca	0	0	36.180	66.871	19.700	36.412	2.920	5.397
Co	0	0	0	0	0	0	0	0
Cr	6.220	18.780	0	0	8.980	27.113	196.100	592.085
Cu	18.650	28.630	14.150	21.722	160	246	680	1.044
Fe	29.940	57.281	670	1.282	1.370	2.621	8.150	15.593
Mg	1.990	4.773	15.430	37.007	1.250	2.998	50	120
Mn	0	0	20	32	110	178	0	0
Mo	0	0	0	0	0	0	0	0
Ni	23.930	45.125	650	1.226	30	57	80	151
Pb	0	0	0	0	50.620	58.927	230.560	268.395
Sb	0	0	110	156	230	326	0	0
Sn	0	0	0	0	720	926	0	0
Sr	0	0	0	0	0	0	0	0
Zn	3.580	5.442	24.830	37.744	70	106	60	91
Insolúvel	52.860	52.860	5.260	5.260	53.900	53.900	0	0
Umidade	758.000	758.000	778.000	778.000	767.000	767.000	105.700	105.700
		<b>970.890</b>		<b>950.227</b>		<b>950.810</b>		<b>989.471</b>
		<b>97,09%</b>		<b>95,02%</b>		<b>95,08%</b>		<b>98,95%</b>

O cromo é o metal que representa a galvanoplastia: cromagem decorativa, cromagem dura e cromagem de ABS, no entanto, em função da alta periculosidade e alta viscosidade do eletrólito tem se buscado alternativas de processo. Algumas indústrias já substituíram totalmente os processos de cromagem, o que torna o tratamento de efluentes mais simples, gerando um lodo sem a presença de cromo (amostra 14).

### Laudo de Análise de Massa Bruta

Amostra – Lodo de estação de tratamento de efluentes

Procedência - Instalação de cromagem

**Quadro 4.11 – LAUDO DE ANÁLISE DA MASSA BRUTA DAS AMOSTRAS 27 E 33**

	Amostra 27		Amostra 33	
Parâmetro	[metal]	[Hidróxidos]	[metal]	[Hidróxidos]
Metal	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg
Al	0	0	0	0
Ba	0	0	0	0
Bi	0	0	0	0
Ca	0	0	7.510	13.881
Co	0	0	660	1.041
Cr	5.090	15.368	34.460	104.045
Cu	11.960	18.360	720	1.105
Fe	1.830	3.501	3.460	6.620
Mg	4.680	11.225	1.920	4.605
Mn	0	0	160	259
Mo	0	0	0	0
Ni	19.280	36.356	2.500	4.714
Pb	0	0	1.030	1.199
Sb	0	0	0	0
Sn	0	0	0	0
Sr	0	0	0	0
Zn	47.320	71.931	4.810	7.312
Insolúvel	131.400	131.400	56.330	56.330
Umidade	704.200	704.200	724.100	724.100
		<b>992.341</b>		<b>925.210</b>
		<b>99,23%</b>		<b>92,52%</b>

As instalações de cromagem dura (amostras 25 e 26) geram resíduos com maior concentração de chumbo que as instalações de cromagem decorativa, em função da maior relação área anódica/área catódica e da maior densidade de corrente que contribuem para maior dissolução do metal.

Os lodos de galvanoplastia apresentam alta periculosidade, e estes são normalmente, classificados como classe I - perigosos, em função da alta concentração de metais que trazem riscos ao meio ambiente como: cromo, chumbo e níquel.

#### 4.1.2.4 Composição do resíduo de zincagem - galvanização

##### Laudo de Análise de Massa Bruta

Amostra – Lodo de estação de tratamento de efluentes

Procedência - Instalação de zincagem alcalina

**Quadro 4.12 – LAUDO DE ANÁLISE DA MASSA BRUTA DAS AMOSTRAS 3, 17, 20-I e 20-II**

	Amostra 3		Amostra 17		Amostra 20-I		Amostra 20-II	
Parâmetro	[metal]	[Hidróxidos]	[metal]	[Hidróxidos]	[metal]	[Hidróxidos]	[metal]	[Hidróxidos]
Metal	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg
Al	920	2.659	0	0	0	0	510	1.474
Ba	40	92	0	0	250	574	0	0
Bi	20	25	0	0	0	0	0	0
Ca	1.760	3.253	7.130	13.178	5.700	10.535	0	0
Co	0	0	0	0	0	0	0	0
Cr	720	2.174	14.560	43.961	270	815	1.130	3.412
Cu	0	0	140	215	0	0	50	77
Fe	13.000	24.872	14.260	27.282	16.550	31.663	27.850	53.283
Mg	560	1.343	0	0	6.580	15.781	15.110	36.240
Mn	270	437	140	227	240	389	0	0
Mo	0	0	160	408	0	0	0	0
Ni	20	38	30	57	0	0	10	19
Pb	0	0	10	12	160	186	0	0
Sb	0	0	0	0	0	0	0	0
Sn	0	0	0	0	0	0	0	0
Sr	0	0	0	0	0	0	0	0
Zn	47.350	71.977	28.520	43.353	6.280	9.546	12.520	19.032
Insolúvel	28.700	28.700	41.600	41.600	1.200	1.200	3.110	3.110
Umidade	824.000	824.000	730.000	730.000	825.000	825.000	774.900	774.900
		<b>959.569</b>		<b>900.293</b>		<b>895.690</b>		<b>891.545</b>
		<b>95,96%</b>		<b>90,03%</b>		<b>89,57%</b>		<b>89,15%</b>

Muitas instalações de zincagem utilizam como condutores elétricos barramentos de alumínio. Estes barramentos, muitas vezes, entram em contato com as soluções alcalinas do eletrólito sofrendo dissolução, o que caracteriza a presença de alumínio nos lodos de zincagem alcalina (amostra 3).

A presença de cromo nos lodos de zincagem é decorrente das soluções de cromo hexavalente utilizadas no processo para passivação das superfícies zincadas, melhorando a resistência a corrosão.

### Laudo de Análise de Massa Bruta

Amostra – Lodo de estação de tratamento de efluentes

Procedência - Instalação de zincagem alcalina

**Quadro 4.13 – LAUDO DE ANÁLISE DA MASSA BRUTA DAS AMOSTRAS 35 E 39**

Parâmetro	Amostra 35		Amostra 39	
	[metal]	[Hidróxidos]	[metal]	[Hidróxidos]
	Metal mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg
Al	2.190	6.329	630	1.821
Ba	0	0	40	92
Bi	0	0	50	62
Ca	1.790	3.308	4.470	8.262
Co	0	0	0	0
Cr	260	785	1.120	3.382
Cu	20	31	40	61
Fe	48.850	93.460	33.520	64.130
Mg	360	863	1.340	3.214
Mn	0	0	0	0
Mo	0	0	0	0
Ni	420	792	0	0
Pb	250	291	0	0
Sb	0	0	0	0
Sn	0	0	0	0
Sr	0	0	20	61
Zn	163.300	248.232	44.700	67.948
Insolúvel	50.260	50.260	4.180	4.180
Umidade	540.500	540.500	768.000	768.000
		<b>944.852</b>		<b>921.213</b>
		<b>94,49%</b>		<b>92,12%</b>

O tratamento dos efluentes das instalações de zincagem cianídrica é um dos mais complexos da indústria de tratamento de superfície. As linhas contendo cianeto e cromo hexavalente primeiramente são separadas das demais para tratamento individuais, oxidação total do cianeto e redução do cromo de hexa para trivalente. Posteriormente são misturados com as outras linhas para precipitação dos metais. Os lodos de zincagem apresentam alta periculosidade, normalmente classificados como Classe I - perigosos, em função da presença de substâncias que trazem riscos ao meio ambiente como: cianetos e cromo.

### Considerações:

- a presença de metais diferentes daqueles que normalmente são utilizados nos processos de eletrodeposição (Zn, Cu, Ni e Cr) deve-se ao ataque químico que o substrato ou metal do barramento elétrico, sofre durante o processo, na composição de diferentes aditivos adicionados às soluções de processo (banhos) e da composição, pureza e quantidade de produtos químicos ( $\text{Al}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{FeCl}_3$ , cal –  $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{Mg}(\text{OH})_2$ ) utilizados nas Estações de Tratamento de Efluentes;
- a umidade está relacionada diretamente às formas de desaguamento utilizadas nas ETEs para obtenção do lodo. Os sistemas variam desde uma filtração simples com uma manta, leitos de secagem, filtro prensa e em alguns casos de empresas multinacionais, sistemas mais sofisticados como fornos e centrifugas. Esta variação de sistemas de remoção de água se reflete nas variações encontradas neste parâmetro, para um mesmo tipo de processo encontram-se variações de 30 a 90% de umidade.
- o parâmetro insolúveis são caracterizados por não serem atacados (solubilizados) pela digestão em ácido nítrico concentrado. Estão relacionadas diretamente com as instalações do processo e a forma de desaguamento do lodo, normalmente as instalações em que os efluentes entram em contato com pisos e canaletas de cimento e/ou que a ETE contempla leito de secagem, os resultados de insolúveis são maiores, podendo normalmente variar até 10% do peso seco;
- na impossibilidade de se determinar a média da composição dos resíduos galvânicos, em função das particularidades de cada empresa, optou-se por utilizar os resultados de análises de 22 empresas pesquisadas (24 amostras do Banco de Dados), que representam 93,98% do total de massa de resíduo gerado mensalmente pelas 40 empresas pesquisadas (75245 kg): lodo da estação de tratamento de efluentes e sedimento de banho de decapagem de instalações de anodização – 19000 kg/mês; lodo de estação de tratamento e sedimento de banho de instalações de fosfatização e pintura – 19800 kg/mês; lodo da estação de tratamento de efluentes de cromagem dura e decorativa – 32225 kg/mês; lodo de estação de tratamento de efluentes de instalações de zincagem alcalina – 4220 kg/mês.

### 4.1.3 Classificação do Resíduo Galvânico

#### 4.1.3.1 Classificação do resíduo de anodização

##### 1) Identificação do Resíduo:

- Origem do Resíduo: Instalações de anodização do alumínio com ácido sulfúrico.
- Processo de Segregação: Lodos gerados em estações de tratamento de efluentes industriais que utilizam processo físico-químico e sedimentos de banhos segregados por processo: coagulação e/ou precipitação, decantação, filtração (leito de secagem ou filtro prensa) e acondicionados em tambores de 200 litros.

##### 2) Caracterização do Resíduo:

O resíduo apresenta-se como uma exceção do código de identificação F006 do Anexo A – Resíduos perigosos de fontes não específicas, NBR 10004/04.

**Quadro 4.14 – CARACTERIZAÇÃO DO RESÍDUO DE ANODIZAÇÃO**

Código de identificação	Resíduo perigoso	Constituinte perigoso	Característica de periculosidade
F006	Lodos de tratamento de efluentes líquidos provenientes de operações de eletrodeposição, exceto os originários dos seguintes processos: (1) anodização de alumínio com ácido sulfúrico;	Cádmio, cromo hexavalente, níquel, cianeto (complexo).	Tóxico

##### 3) Classificação do Resíduo

Conforme consta do Anexo A da NBR 10.004/04, os lodos de anodização não são classificados como resíduos perigosos pela identificação do processo que lhe deu origem, no entanto, em uma das amostras, o resultado de ensaio da massa bruta apresentou um constituinte do Anexo C – Substâncias que conferem periculosidade aos resíduos.

- **Amostra 4:** De acordo com o ensaio de massa bruta, a amostra apresentou a substância “níquel e seus compostos” constante do anexo C - apresentado na norma NBR 10004/04, em concentração que confere periculosidade ao resíduo, acentuando sua potencialidade de migrar do resíduo para o ambiente

sob condições impróprias de manuseio, portanto, caracterizando o resíduo como **classe I – perigoso**.

- **Amostras 15, 23-I e 23-II:** De acordo com o ensaio de massa bruta, as amostras apresentaram as substâncias: alumínio, chumbo, cromo, ferro e zinco constantes do Anexo G - apresentado na norma NBR 10004/04, em concentração que quando submetidos a um contato dinâmico e estático com água, apresentam concentrações superiores aos padrões de potabilidade de água, portanto, caracterizando os resíduos como **classe II A – não inerte**.

**Quadro 4.15** - COMPARATIVO ENTRE OS RESULTADOS DE ANÁLISE DA MASSA BRUTA DOS RESÍDUOS DE ANODIZAÇÃO COM OS VALORES DE REFERÊNCIA PARA CLASSIFICAÇÃO DE RESÍDUOS

Parâmetro	Resultado da Análise da Massa Bruta				Padrões da NBR 10004/04	
	Amostras				Anexo C	Anexo G
	4	15	23-I	23-II	Limite Máximo	Limite Máximo
	[metal] mg/kg	[metal] mg/k	[metal] mg/kg	[metal] mg/kg	mg/kg	mg/L
Al	120.410	62.880	106.780	133.750	10.000	0,2
Ba	0	0	0	0		0,7
Bi	0	0	20	10		
Ca	42.710	18.290	6.910	2.730		
Co	80	0	0	0	2.500	
Cr total	100	10	10	10		0,05
Cu	100	10	30	90		2
Fe	2.140	1.140	1.340	480		0,3
Mg	3.560	0	1.650	1.350	2.000	
Mn	0	0	0	80		0,1
Mo	0	0	0	0		
Ni	2.140	60	10	20		
Pb	100	0	20	10	1.000	0,01
Sb	0	0	0	0	500	
Sn	0	40	130	10		
Sr	0	0	10	20		
Zn	710	570	50	170		5

- Lixiviação: Não foi realizado devido à caracterização prévia do resíduo.
- Solubilização: Não foi realizado devido à caracterização prévia do resíduo.



#### 4.1.3.2 Classificação do resíduo de fosfatização – pintura

##### 1) Identificação do Resíduo:

- Origem do Resíduo: Instalações de pintura industrial – linha de pré tratamento.
- Processo de Segregação: Lodos gerados em estações de tratamento de efluentes industriais que utilizam processo físico-químico e sedimentos de banhos segregados por processo: coagulação e/ou precipitação, decantação, filtração (leito de secagem ou filtro prensa) e acondicionados em tambores de 200 litros.

##### 2) Caracterização do Resíduo:

O resíduo apresenta-se caracterizado no código de identificação F018 do Anexo A – Resíduos perigosos de fontes não específicas, NBR 10004/04.

**Quadro 4.16 – CARACTERIZAÇÃO DO RESÍDUO DE FOSFATIZAÇÃO**

Código de identificação	Resíduo perigoso	Constituinte perigoso	Característica de periculosidade
F018	Lodos originados no sistema tratamento de efluentes líquidos da pintura industrial	Cádmio, cromo, chumbo, cianeto, tolueno e tetracloroetileno.	Tóxico

##### 3) Classificação do Resíduo

Conforme consta do Anexo A da NBR 10.004/04, os lodos de Fosfatização são classificados como Resíduos Perigosos pela Identificação do Processo que lhe deu origem, no entanto, em duas das amostras, o resultado de ensaio da massa bruta não apresentou constituintes do Anexo C em concentração que conferem periculosidade aos resíduos.

- **Amostras 16 e 36:** De acordo com o ensaio de massa bruta, as amostras apresentaram a substância “níquel e seus compostos”, constante do Anexo C - apresentado na norma NBR 10004/04, em concentração que confere periculosidade ao resíduo, acentuando sua potencialidade de migrar do resíduo para o ambiente sob condições impróprias de manuseio, portanto, caracterizando os resíduos como **classe I – perigoso**.

- **Amostras 7 e 29:** De acordo com o ensaio de massa bruta, as amostras não apresentaram substâncias do Anexo C em concentração que confere periculosidade ao resíduo, mas apresentaram as substâncias: alumínio, ferro, manganês e zinco constantes do Anexo G - apresentado na norma NBR 10004/04, em concentração que quando submetidos a um contato dinâmico e estático com água, apresentam concentrações superiores aos padrões de potabilidade da água, portanto, caracterizando os resíduos como **classe II A – não inerte**.

**Quadro 4.17 - COMPARATIVO ENTRE OS RESULTADOS DE ANÁLISE DA MASSA BRUTA DOS RESÍDUOS DE FOSFATIZAÇÃO COM OS VALORES DE REFERÊNCIA PARA CLASSIFICAÇÃO DE RESÍDUOS**

Parâmetro	Resultado da Análise da Massa Bruta				Padrões da NBR 10004/04	
	Amostras				Anexo C	Anexo G
	7	16	29	36		
Metal	[metal] mg/kg	[metal] mg/kg	[metal] mg/kg	[metal] mg/kg	Limite Máximo mg/kg	Limite Máximo mg/L
Al	200	0	70	3.400	10.000	0,2
Ba	0	80	1.600	110		0,7
Bi	0	0	0	40		
Ca	130	620	17.610	7.930		
Co	0	0	0	20	2.500	
Cr	0	0	20	160		0,05
Cu	60	0	0	30		2,0
Fe	85.130	25.920	9.610	121.530		0,3
Mg	10	170	9.770	130	2.000	
Mn	0	6.380	1.600	7.930		0,1
Mo	0	0	0	0		
Ni	50	4.920	400	2.640		
Pb	0	0	10	10	1.000	0,01
Sb	0	0	0	0	500	
Sn	0	0	10	70		
Sr	0	0	0	0		
Zn	20.220	30.570	9.610	31.700		5,0

- Lixiviação: Não foi realizado devido à caracterização prévia do resíduo.
- Solubilização: Não foi realizado devido à caracterização prévia do resíduo.

#### 4.1.3.3 Classificação do resíduo de cromagem – galvanoplastia

##### 1) Identificação do Resíduo:

- Origem do Resíduo - Instalações de galvanoplastia: cromagem decorativa, cromagem dura e cromagem de ABS, associados ou não aos processos de anodização, cobreagem, niquelagem, estanhagem e zincagem.
- Processo de Segregação – Lodos gerados em estações de tratamento de efluentes industriais que utilizam processo físico-químico segregados por processo: redução do cromo hexavalente, coagulação e/ou precipitação, decantação, filtração (leito de secagem ou filtro prensa) e acondicionados em tambores de 200 litros.

##### 2) Caracterização do Resíduo:

O resíduo apresenta-se caracterizado no código de identificação F006 do Anexo A – Resíduos perigosos de fontes não específicas, NBR 10004/04.

**Quadro 4.18 – CARACTERIZAÇÃO DO RESÍDUO DE GALVANOPLASTIA**

Código de identificação	Resíduo perigoso	Constituinte perigoso	Característica de periculosidade
F006	Lodos de tratamento de efluentes líquidos provenientes de operações de eletrodeposição, exceto os originários dos seguintes processos: (1) anodização de alumínio com ácido sulfúrico; (2) revestimentos do aço-carbono com estanho; (3) revestimento do aço-carbono zinco; (4) revestimento do aço-carbono com alumínio ou zinco-alumínio; (5) operações de limpeza/extração associadas com revestimento de estanho, zinco e alumínio no aço-carbono e (6) gravuras e estampagem química do alumínio.	Cádmio, cromo hexavalente, níquel, cianeto (complexo).	Tóxico

##### 3) Classificação do Resíduo

Conforme consta do Anexo A da NBR 10.004/04, os lodos de cromagem são classificados como resíduos perigosos pela identificação do processo que lhe deu origem, reforçado pelo resultado de ensaio da massa bruta que apresentou mais de um constituinte do Anexo C – Substâncias que conferem periculosidade aos resíduos.

- **Amostras 8, 10, 11, 12, 13, 14, 25, 26, 27 e 33:** De acordo com o ensaio de massa bruta, as amostras apresentaram as substâncias “chumbo e seus compostos”, “cromo e seus compostos” e “níquel e seus compostos”, constante do Anexo C - apresentado na norma NBR 10004/04 em concentração que confere periculosidade aos resíduos, acentuando sua potencialidade de migrar do resíduo para o ambiente sob condições impróprias de manuseio, portanto, caracterizando os resíduos como **classe I – perigoso**.

**Quadro 4.19 - COMPARATIVO ENTRE OS RESULTADOS DE ANÁLISE DA MASSA BRUTA DOS RESÍDUOS DE CROMAGEM COM OS VALORES DE REFERÊNCIA PARA CLASSIFICAÇÃO DE RESÍDUOS**

Parâmetro	Resultado da Análise da Massa Bruta					Padrões da NBR 10004/04	
	Amostras					Anexo C	Anexo G
	8	10	11	12	13		
Metal	[metal] mg/kg	[metal] mg/kg	[metal] mg/kg	[metal] mg/kg	[metal] mg/kg	Limite Máximo mg/kg	Limite Máximo mg/L
Al	2.420	60	1.700	960	0	10.000	0,2
Ba	120	10	0	220	0		0,7
Bi	10	0	0	0	0		
Ca	12.070	13.590	15.920	206.500	0		
Co	60	0	30	100	0		
Cr	<b>5.420</b>	<b>33.920</b>	<b>10.620</b>	<b>7.000</b>	<b>6.220</b>	2.500	0,05
Cu	3.250	70	37.160	39.680	18.650	2.000	2,0
Fe	411.300	5.100	5.310	26.740	29.940		0,3
Mg	690	340	5.840	47.300	1.990		
Mn	860	0	0	250	0		0,1
Mo	0	0	0	0	0		
Ni	<b>2.800</b>	10	<b>31.850</b>	<b>123.080</b>	<b>23.930</b>	1.000	0,01
Pb	<b>770</b>	10	130	<b>5.940</b>	0	500	
Sb	10	0	0	0	0		
Sn	0	30	0	220	0		
Sr	0	0	0	0	0		
Zn	22.600	40	2.650	2.550	3.580		5,0

- Lixiviação: Não foi realizado devido à caracterização prévia do resíduo.
- Solubilização: Não foi realizado devido à caracterização prévia do resíduo.

**Quadro 4.20 - COMPARATIVO ENTRE OS RESULTADOS DE ANÁLISE DA MASSA BRUTA DOS RESÍDUOS DE CROMAGEM COM OS VALORES DE REFERÊNCIA PARA CLASSIFICAÇÃO DE RESÍDUOS**

		Resultado da Análise da Massa Bruta						
		Amostras					Padrões da NBR 10004/04	
		14	25	26	27	33	Anexo C	Anexo G
Parâmetro	[metal]	[metal]	[metal]	[metal]	[metal]	[metal]	Limite Máximo	Limite Máximo
Metal	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/L
Al	130	0	310	0	0	0	<b>10.000</b>	0,2
Ba	240	0	0	0	0	0		0,7
Bi	0	0	0	0	0	0		
Ca	36.180	19.700	2.920	0	7.510			
Co	0	0	0	0	660			
Cr	0	<b>8.980</b>	<b>196.100</b>	<b>5.090</b>	<b>34.460</b>		<b>2.500</b>	0,05
Cu	14.150	160	680	11.960	720		<b>2.000</b>	2,0
Fe	670	1.370	8.150	1.830	3.460			0,3
Mg	15.430	1.250	50	4.680	1.920			
Mn	20	110	0	0	160			0,1
Mo	0	0	0	0	0			
Ni	<b>650</b>	30	80	<b>19.280</b>	<b>2.500</b>		<b>2.000</b>	
Pb	0	<b>50.620</b>	<b>230.560</b>	0	1.030		<b>1.000</b>	0,01
Sb	110	230	0	0	0		<b>500</b>	
Sn	0	720	0	0	0			
Sr	0	0	0	0	0			
Zn	24.830	70	60	47.320	4.810			5,0

- Lixiviação: Não foi realizado devido à caracterização prévia do resíduo.
- Solubilização: Não foi realizado devido à caracterização prévia do resíduo.

#### 4.1.3.4 Classificação do resíduo de Zincagem - Galvanização

##### 1) Identificação do Resíduo:

- Origem do Resíduo – Instalações de zincagem com soluções à base de cianeto.
- Processo de Segregação – Lodos gerados em estações de tratamento de efluentes industriais que utilizam processo físico-químico segregados por processo: oxidação do cianeto, redução do cromo hexavalente, coagulação e/ou precipitação, decantação, filtração (leito de secagem ou filtro prensa) e acondicionados em tambores de 200 litros.

##### 2) Caracterização do Resíduo:

O resíduo apresenta-se caracterizado nos códigos de identificação F006 e F008 do Anexo A – Resíduos perigosos de fontes não específicas, NBR 10004/04.

**Quadro 4.21 – CARACTERIZAÇÃO DO RESÍDUO DE ZINCAGEM**

Código de identificação	Resíduo perigoso	Constituinte perigoso	Característica de periculosidade
F006	Lodos de tratamento de efluentes líquidos provenientes de operações de eletrodeposição, exceto os originários dos seguintes processos: (3) revestimento do aço-carbono com zinco;	Cádmio, cromo hexavalente, níquel, cianeto (complexo).	Tóxico
F008	Lodos provenientes do fundo de tanques de banhos galvanoplásticos nos quais foram usados cianetos.	Cianeto (sais)	Reativo, Tóxico.

##### 3) Conclusão

Conforme consta do Anexo A da NBR 10.004/04, os lodos de zincagem são classificados como resíduos perigosos pela identificação do processo que lhe deu origem.

- **Amostras 3, 7, 20-I, 20-II, 35 e 39:** De acordo com a identificação do processo e dos seus constituintes que conferem periculosidade aos resíduos, acentuando sua potencialidade de migrar do resíduo para o ambiente sob condições impróprias de manuseio, portanto, caracterizando os resíduos como **classe I – perigoso**.

**Quadro 4.22 - COMPARATIVO ENTRE OS RESULTADOS DE ANÁLISE DA MASSA BRUTA DOS RESÍDUOS DE ZINCAGEM COM OS VALORES DE REFERÊNCIA PARA CLASSIFICAÇÃO DE RESÍDUOS**

	Resultado da Análise da Massa Bruta							
	Amostras						Padrões da NBR 10004/04	
	3	17	20-I	20-II	35	39	Anexo C	Anexo G
Parâmetro	[metal]	[metal]	[metal]	[metal]	[metal]	[metal]	Limite Máximo	Limite Máximo
Metal	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L
Al	920	ND	ND	510	2.190	630	10.000	0,2
Ba	40	ND	250	0	0	40		0,7
Bi	20	ND	ND	0	0	50		
Ca	1.760	7.130	5.700	0	1.790	4.470		
Cd	NR	NR	NR	ND	ND	ND	100	0,005
Co	ND	ND	ND	0	0	0	2.500	
Cr	720	14.560	270	1.130	260	1.120		0,05
Cu	ND	140	0	50	20	40		2
Fe	13.000	14.260	16.550	27.850	48.850	33.520		0,3
Mg	560	ND	6.580	15.110	360	1.340	2.000	
Mn	270	140	240	0	0	0		0,1
Mo	ND	160	ND	0	0	0		
Ni	20	30	ND	10	420	0		
Pb	ND	10	160	0	250	0	1.000	0,01
Sb	ND	ND	ND	0	0	0	500	
Sn	ND	ND	ND	0	0	0		
Sr	ND	ND	ND	0	0	20		
Zn	47.350	28.520	6.280	12.520	163.300	44.700		5

- Lixiviação: Não foi realizado devido à caracterização prévia do resíduo.
- Solubilização: Não foi realizado devido à caracterização prévia do resíduo.

#### 4.1.4 Análise das Alternativas de Destinação e/ou Disposição Final do Resíduo Galvânico

Conforme a pesquisa realizada, constatou-se quatro formas de destinação utilizadas atualmente pelas empresas geradoras de resíduos galvânicos: aterro industrial, co-processamento em fornos de cimento, reciclagem e simplesmente estocagem na própria empresa aguardando uma definição quanto à disposição final.

##### 4.1.4.1 Disposição em aterro industrial

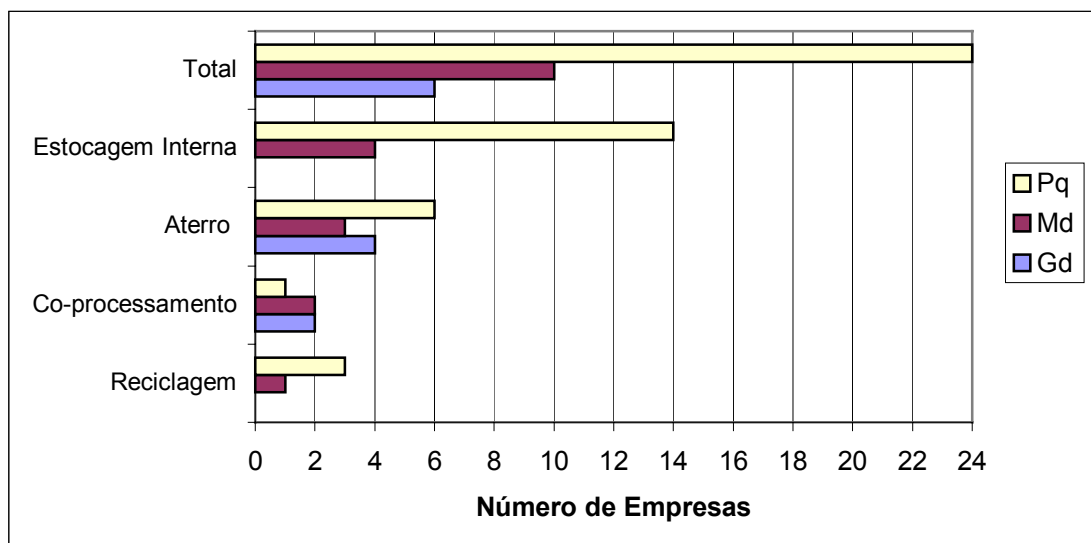
Não seria plenamente correto considerar a disposição de resíduos galvânicos em aterros industriais como uma forma definitiva para tratamento destes resíduos,

no entanto, não se pode negar que a empresa para a qual os geradores pesquisados enviam seus resíduos tem um ótimo sistema de controle e monitoramento e, pertencente a um grande grupo, conceituado internacionalmente.

Deve-se considerar, perfeitamente, que o aterro é uma solução ambiental aceitável, no momento atual para disposição (final) de resíduos, sendo construídos com boa tecnologia de impermeabilização de solos, adotam a técnica de confinamento total dos resíduos, possuem drenagem do chorume, tratamento de efluente líquido e monitoramento contínuo, possuindo uma excelente estrutura de laboratório.

O impacto gerado é a grande concentração de resíduos que condena a área do aterro impossibilitando ou comprometendo sua utilização no futuro.

**Figura 4.6 – NÚMERO DE EMPRESAS / FORMAS DE DESTINAÇÃO VERSUS PORTE DA EMPRESA**



Apesar de apresentar uma resistência conceitual crescente à disposição de resíduos em aterros industriais é a alternativa mais utilizada, em número de empresas (Figura 4.6) e em quantidade de resíduos destinados (Figura 4.7).

#### 4.1.4.2 Destinação final por co-processamento

O co-processamento é a segunda alternativa de destinação de resíduos em quantidade de resíduos destinados, conforme mostra a Figura 4.7, demonstrando uma tendência das empresas de migrarem da destinação final em aterro industrial para co-processamento.



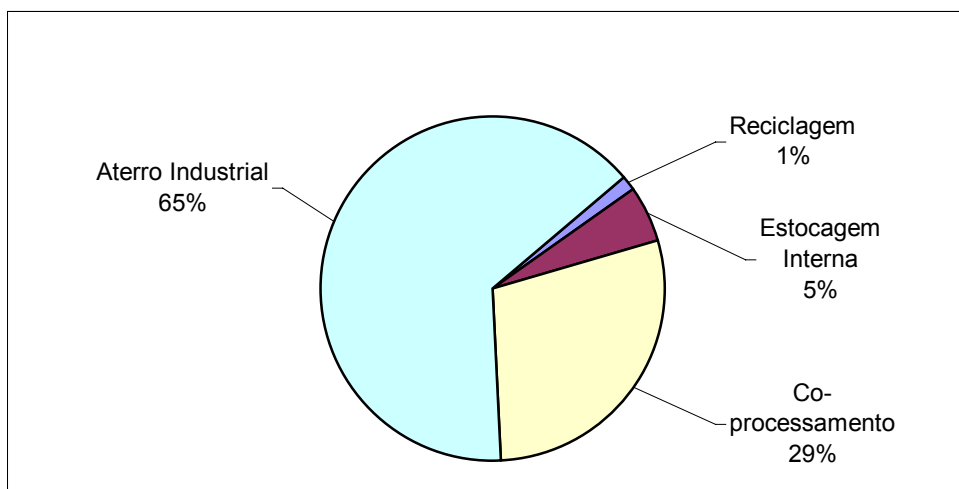
As únicas duas empresas geradoras de resíduo classe I que destinam seus resíduos para co-processamento em fornos de cimento, não o fazem no Paraná, enviam para o município de Caxias no estado do Rio de Janeiro.

Segundo o Instituto Ambiental do Paraná, a queima de resíduos galvânicos no Paraná está proibida e existe um acordo com as duas Cimenteiras autorizadas no co-processamento para evitar os resíduos galvânicos até que se tenha estudo mais aprofundado com relação ao processo de lixiviação. Os estudos da incorporação de resíduos galvânicos na produção de produtos cerâmicos ainda estão a níveis de laboratório.

O co-processamento é um processo seguro e ambientalmente correto. Como não foi possível conhecer a Cimenteira no Rio de Janeiro foram feitas analogias com as instaladas no Paraná. Da mesma forma que o aterro, o co-processamento é realizado por grandes empresas pertencentes a grandes grupos nacionais, que dispõe de alta tecnologia com vários equipamentos de controle e monitoramento, principalmente das emissões gasosas. A dispersão da pluma é controlada num raio de 5 km ao redor da Cimenteiras. Mesmo na operação de blendagem quando ocorre a manipulação dos resíduos, que normalmente é feito pelas empresas gerenciadoras de resíduos, a operação é monitorada e feita de forma plenamente segura em equipamentos apropriados para esta finalidade.

O impacto gerado é minimizado, pois a destruição térmica ocorre em alta temperatura e com alto tempo de residência dos gases, proporcionando a destruição total dos resíduos que se transformam em cinzas e ficam misturadas ao clínquer.

**Figura 4.7 – PERCENTUAL DE RESÍDUO POR FORMA DE DESTINAÇÃO**



#### 4.1.4.3 Tratamento por reciclagem

A reciclagem seria a melhor resposta para destinação final de qualquer tipo de resíduo. A reutilização dos metais contaminantes de um resíduo na forma de matéria-prima (metal ou sal) a preços competitivos atenderia a todos os preceitos de sustentabilidade

A empresa de reciclagem que recebe os resíduos das empresas geradoras pesquisadas tem obtido excelentes resultados com sais de cobre e níquel. Os produtos, comprovadamente, atendem aos requisitos de qualidade e pureza para a sua reutilização nos processos galvânicos.

Esta tecnologia é recente e ainda está em desenvolvimento, não se deve esquecer que as leis de Conservação de Massa e Conservação de Energia precisam ser respeitadas. Em um processo de reciclagem qualquer a transformação de um produto sempre leva ao consumo de outro ou de uma quantidade de energia.

A reciclagem é uma alternativa a ser desenvolvida, a viabilidade ambiental deve ser analisada caso a caso, a obtenção de um determinado produto por reciclagem é interessante quando a equação quantidade de produtos obtidos e resíduos novos gerados no processo em relação à quantidade de resíduos, produtos e energia consumidos é ambientalmente correta e economicamente viável.

#### 4.1.4.4 Estocagem na própria empresa geradora

Das alternativas apresentadas pelas empresas geradoras, com certeza esta é a menos adequada até porque não se trata de uma disposição final, mas sim uma estocagem provisória.

Cabe analisar as condições em que os resíduos se encontram, uma vez que não são todas as empresas que os resíduos estão acondicionados em tambores de 200 litros e armazenados em áreas fechadas e cobertas, conforme recomenda a Norma de Armazenamento de Produtos Perigosos, caracterizando um Passivo Ambiental.

O Quadro 4.23 relaciona as formas de destinação com o porte da empresa, mostrando que a Estocagem Interna é a forma de destinação com maior opção, 45,00 % das empresas e um dos menores volume, 5,09 % em massa.

**Quadro 4.23 – FORMAS DE DESTINAÇÃO DO LODO GALVÂNICO DE ACORDO COM O PORTE DA EMPRESA**

<b>Forma de Destinação</b>	<b>Grande</b>	<b>Média</b>	<b>Pequena</b>	<b>Total</b>	<b>Quantidade Destinada (kg/mês)</b>
Aterro Industrial	4	3	6	13	51.760
Co-processamento	2	2	1	5	23.050
Estocagem Interna	-	4	14	18	4.075
Reciclagem	-	1	3	4	1.175
<b>Total</b>	<b>6</b>	<b>10</b>	<b>24</b>	<b>40</b>	<b>80.060</b>

O Quadro 4.24 relaciona os tipos de processos com as formas de destinação dos resíduos. O setor de Zincagem é o que menos tem feito destinação externa, mantendo os resíduos estocados internamente nas empresas. Agravado pelo fato que é o setor que tem se mostrado mais resistente à mudança de tecnologia de processo, todas as pequenas empresas prestadoras de serviços ainda mantêm processos de eletrodeposição de zinco com banhos cianídricos.

**Quadro 4.24 – FORMAS DE DESTINAÇÃO DO LODO GALVÂNICO DE ACORDO COM O PROCESSO**

<b>Processo</b>	<b>Aterro Industrial</b>	<b>Co-processamento</b>	<b>Reciclagem</b>	<b>Estocagem Interna</b>
Anodização	4	2	0	1
Fosfatização	3	0	0	2
Galvanoplastia	4	2	3	7
Zincagem	<b>1</b>	<b>1</b>	<b>1</b>	<b>8</b>

O setor de Galvanoplastia, representado principalmente pelas Cromagens, apesar de ser um dos setores com maior número de empresas com estocagem interna de resíduo, é também, o setor que mais tem buscado alternativas de destinação. O setor de Anodização é o mais pró ativo, apenas uma empresa mantém os resíduos estocados internamente por estar mudando de alternativa de destinação.

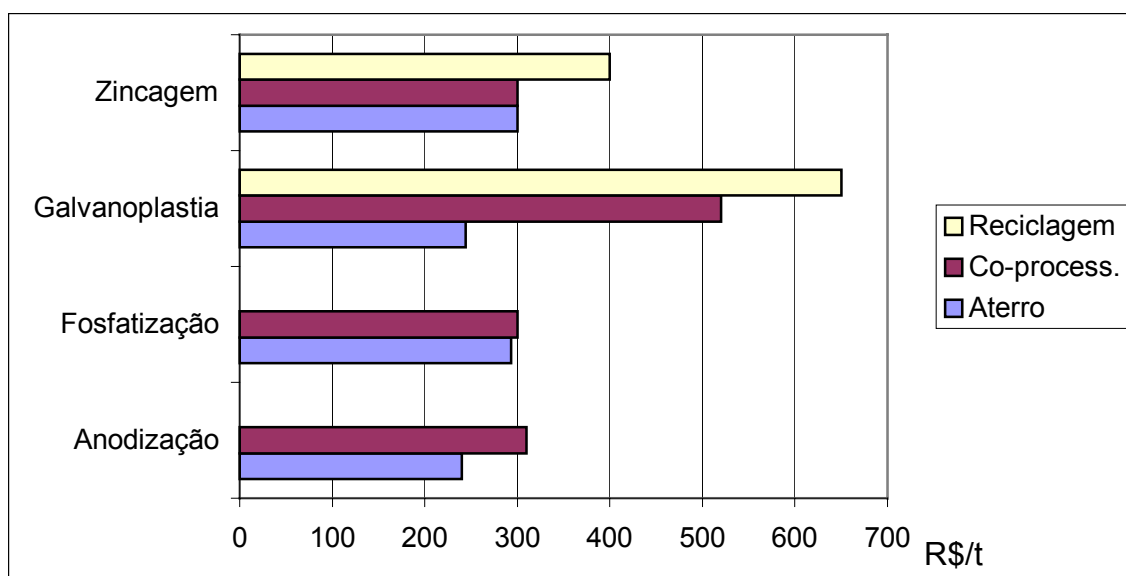
#### 4.1.5 Avaliação da Alternativa de Destinação que Representa Menor Custo

O controle dos custos é, sem dúvida, uma das etapas mais importantes da gestão de uma empresa, no entanto, uma boa parte das indústrias geradoras está longe de considerar a sério a questão ambiental. Grande parte das indústrias encara o gerenciamento dos resíduos como um custo a ser evitado. Infelizmente são poucas as que enxergam a gestão de risco como fator de sobrevivência financeira.

Empresas geradoras de resíduos muito focadas no custo, ou porque não conseguem repassar aos seus preços de venda ou porque querem se tornar mais competitivas, podem se tornar um risco à saúde e ao meio ambiente, pelo incentivo ao uso de alternativas mais baratas, desde o armazenamento interno de resíduos na empresa até a contratação de soluções indevidas como o despejo em lixões e aterros sanitários.

A Figura 4.8 mostra os custos de destinação e/ou disposição praticados pelas empresas pesquisadas de acordo com os processos. Os custos de destinação por co-processamento estão se tornando muito próximos aos aterros industriais para os resíduos classe II A como pode ser observado nos processos de anodização, fosfatização e zincagem, o que facilita e reforça a tendência de migrar para o co-processamento.

**Figura 4.8 – COMPARATIVO ENTRE OS CUSTOS DE DESTINAÇÃO VERSUS PROCESSO**



Para os resíduos do processo de galvanoplastia, normalmente classificados como resíduo classe I, os custos de co-processamento são praticamente o dobro do

aterro industrial em função do custo de transporte para levar os resíduos até as cimenteiras do Rio de Janeiro, tornando a decisão por aterro industrial puramente econômica e por co-processamento mais conceitual do que econômica.

A reciclagem como é uma forma de destinação e tratamento de resíduos relativamente nova e de baixos volumes, a Figura 4.7, os custos ainda não são competitivos, Figura 4.8, tornando a decisão por reciclagem puramente conceitual.

Segundo Breno Palma, em entrevista à revista Química e Derivados (ZAPAROLLI, 2006), os preços das principais destinações caíram ou se mantiveram na última década. O aterro classe I (perigosos), por sinal o aterro que exige maiores investimentos de controle e segurança, o seu valor na faixa de R\$ 200,00/t se manteve o mesmo, apesar de não contar com grande oferta no País. No co-processamento em fornos de cimento, os preços também se mantiveram no mesmo patamar de R\$ 200,00 a R\$ 400,00/t.

#### **Menor custo de destinação:**

1. Resíduos de Anodização (classe II) – Aterro Industrial;
2. Resíduos de Fosfatização (classe II) – Aterro Industrial e Co-processamento, praticamente não tem diferença de custo;
3. Resíduos de Galvanoplastia (classe I) – Aterro Industrial;
4. Resíduos de Zincagem (as três amostras obtiveram classificação - classe II) - Aterro Industrial e Co-processamento, não tem diferença de custo.

#### **4.1.6 Avaliação da Geração de Passivos**

Os resíduos que constituem o passivo ambiental estão estocados nas próprias empresas, e cabe analisar as condições em que estes resíduos se encontram, uma vez que nem todas as empresas têm o mesmo cuidado com o armazenamento.

A baixa média de geração de resíduos apresentado no Quadro 4.25, confirma o que já foi visto anteriormente que, as pequenas empresas são as que menos destinam os seus resíduos. As pequenas empresas dos setores de galvanoplastia e zincagem são responsáveis por 71,65% da geração mensal de resíduo sem destinação.

**Quadro 4.25 - GERAÇÃO DE RESÍDUO GALVÂNICO POR PROCESSO COM ESTOCAGEM INTERNA**

<b>Processo</b>	<b>Nº de Empresas</b>	<b>Quantidade Mensal kg</b>	<b>Média por empresa kg</b>
Anodização	1	1.000	1.000
Fosfatização	2	800	400
Galvanoplastia	7	1.195	171
Zincagem	8	1.080	135
Total	18	4.075	226

A relação entre o total de resíduo estocado, Quadro 4.26, e a geração mensal, Quadro 4.25, mostra que o setor de zincagem é o que mantém a mais tempo os resíduos estocados, 61,6 meses contra 27,6 do setor de galvanoplastia. Qualquer estudo na área de destinação ou disposição final dos resíduos deveria iniciar pelos resíduos de zincagem, tanto pelo volume quanto pelo tempo estocado.

**Quadro 4.26 – ESTOCAGEM INTERNA POR PROCESSO**

<b>Processo</b>	<b>Nº de Empresas</b>	<b>Total Estocado kg</b>
Anodização	1	4.000
Fosfatização	2	10.000
Galvanoplastia	7	33.000
Zincagem	8	66.560
Total	18	113.560

Para estocagem interna, os resíduos deveriam ser acondicionados em tambores de 200 litros e armazenados em área fechada e coberta, o que não acontece com todos. Ainda que a maior parte dos resíduos esteja acondicionada e armazenada, continuam representando um risco em potencial.

## 4.2 RESULTADOS DA REMOÇÃO E REUTILIZAÇÃO DE CIANETO CONTAMINANTE DE EFLUENTES

### 4.2.1 Caracterização do Lodo de Zincagem

O sistema convencional de tratamento de efluentes separa as águas residuais em quatro grupos: águas contendo cianeto, águas com cromo hexavalente, águas ácidas e águas alcalinas (BERNARDES, 2000). Após a oxidação do cianeto e redução do cromo os efluentes são normalmente misturados para a precipitação dos metais, gerando lodos mistos.

A destruição de cianetos é realizada pela oxidação a cianatos através de cloração alcalina. Segundo PONTE (2002), é fundamental o emprego de controladores de pH e ORP e, em se tratando de soluções concentradas de cianeto (> 500 mg/L), a agitação deve ser rigorosa para minimizar o risco de desprendimento de cloreto de cianogênio CNCl.

Em instalações pequenas que empregam oxidação em batelada com o mínimo de recursos, muitas vezes a oxidação não é completa, conforme demonstra a presença de cianeto nos resultado de análise do resíduo galvânico (Quadro 4.27), das 7 pequenas indústrias escolhidas para caracterização do lodo de zincagem somente uma amostra apresentou concentração de cianeto que não confere periculosidade ao resíduo.

**Quadro 4.27 – RESULTADO DE ANÁLISE DO RESÍDUO DE ZINCAGEM**

<b>AMOSTRAS</b>	<b>01</b>	<b>02</b>	<b>03</b>	<b>04</b>	<b>05</b>	<b>06</b>	<b>07</b>
<b>Cianetos (mg/kg)</b>	<b>210</b>	<b>680</b>	<b>1</b>	<b>68</b>	<b>130</b>	<b>5600</b>	<b>26.265</b>
Chumbo (mg/kg)	80	10	ND	90	ND	ND	10
Cobre (mg/kg)	20	ND	10	160	ND	10	20
Cromo (mg/kg)	400	720	220	1.550	440	3.470	30
Ferro (mg/kg)	22.620	31.770	38.880	106.030	87.160	144.630	19.950
Magnésio (mg/kg)	560	140	260	4.540	24.610	3.050	60
Níquel (mg/kg)	20	10	ND	20	8.050	70	ND
Zinco (mg/kg)	20.310	30.590	43.570	28.050	12.770	72.000	4.200

A situação pode ainda ser agravada pelo risco de formação de compostos organoclorados (BERNARDES, 2000) quando se utiliza excesso de reagentes por falta de controle da reação ou quando mistura-se sedimentos do banho com alta concentração de cianeto (amostra 7 – Quadro 4.27) com lodos da ETE.

#### 4.2.2 Caracterização Físico-Química do Efluente

A lavagem é, no processo de eletrodeposição, a certeza de qualidade. Ela atua na diluição ou diminuição da quantidade de sais arrastados pelas peças de um banho a outro, os quais influenciam negativamente na eletrodeposição (PONTE, 2002). Esta é a etapa do processo que origina a maior quantidade de efluentes, pois a água oriunda destas lavagens, depois de um eletrólito cianídrico, por exemplo, encontra-se contaminada com metais pesados e cianetos (BOSCO et al., 2003).

As concentrações dos contaminantes nas águas de lavagem descartadas (efluentes) em uma galvanoplastia dependem do volume do banho arrastado pelas peças no período considerado. Em uma indústria prestadora de serviços que depende das oportunidades de mercado, as variações de concentrações de contaminantes são ainda maiores, quando estabelece períodos fixos para descarte dos efluentes, conforme mostra a Quadro 4.28.

**Quadro 4.28 – RESULTADO DE ANÁLISE DAS AMOSTRAS DO EFLUENTE DE ZINCAGEM**

<b>Amostras</b>	<b>E1</b>	<b>E2</b>	<b>E4</b>	<b>E5</b>	<b>E6</b>	<b>E7</b>	<b>E8</b>	<b>E9</b>	<b>Média</b>
pH	12,40	12,07	12,88	12,38	12,44	12,64	12,51	12,32	<b>12,46</b>
Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	1,0080	1,0075	1,0015	1,0153	1,0135	1,0225	1,3858	1,0260	<b>1,0600</b>
Cobre (mg/L)	1	ND	2	ND	4	1	1	1	<b>1</b>
Cromo (mg/L)	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	<b>ND</b>
Níquel (mg/L)	ND	ND	ND	ND	ND	1	1	ND	<b>1</b>
Ferro (mg/L)	37	2	71	21	25	48	56	34	<b>37</b>
Zinco (mg/L)	61	69	78	41	60	105	126	136	<b>85</b>
Cianeto Total (mg/L)	93	93	144	68	151	255	135	140	<b>135</b>

Considerando que a concentração média do banho de zinco é 21,6 g/L de NaCN (11,5 g/L CN<sup>-</sup>), para atingir a concentração média de cianeto no efluente, é necessário arrastar em média 12 litros por semana de banho para a água de lavagem.

O grau de dificuldade da tratabilidade dos efluentes de zincagem é definida pela variação das concentrações dos contaminantes cianeto e zinco. A Figura 4.9 apresenta o gráfico da variação, entre as coletas, da concentração de cianeto e zinco dos efluentes de zincagem.

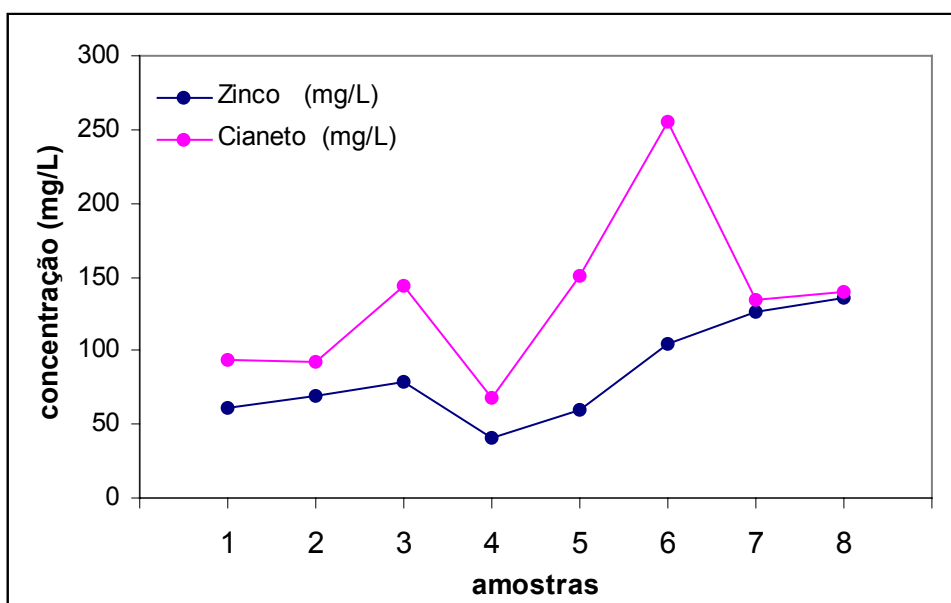


Apesar de alta a concentrações de zinco e cianeto nos efluentes são de difícil determinação por processos convencionais de análise volumétrica, necessitando de laboratórios especializados, o que dificulta o tratamento deste tipo de efluente.

Para o tratamento de seus efluentes a indústria de zincagem precisaria ter no mínimo condições de medir o pH e ORP e um técnico treinado para interpretação e correção desses valores.

A grande variação da concentração dos contaminantes no efluente e a falta de recursos para determinar as concentrações e controlar as reações explicam as dificuldades das empresas de zincagem em eliminar o cianeto dos resíduos gerados no tratamento de efluentes.

**Figura 4.9 – VARIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE CIANETO E ZINCO NOS EFLUENTES COLETADOS**



Com o pH apresentado pelos efluentes ( $> 12,0$ ) os íons cianeto e zinco estão nas formas complexadas: Tetrahidroxizincato e Tetracianozincato (VOGEL, 1981; BOSCO et al., 2003).

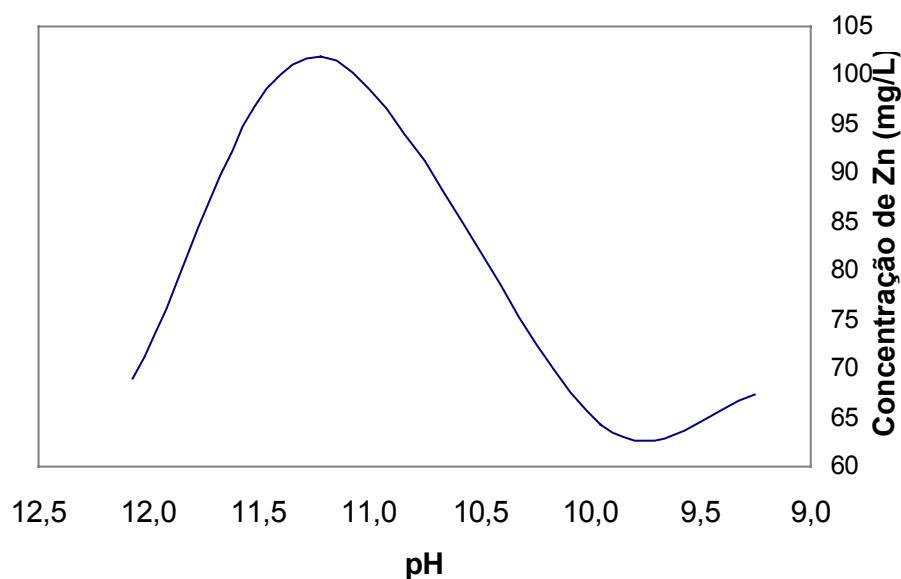
#### 4.2.3 Resultados dos Ensaio e Testes para Remoção de Cianetos Presentes no Efluente.

Recapitulando a metodologia, item 3.2.4, o objetivo era determinar o melhor pH de precipitação para remoção do cianeto, considerando as variações das concentrações dos contaminantes cianeto e zinco demonstrado no item anterior.

Foram feitos vários ensaios com amostras diferentes de efluentes em função da dificuldade de armazenar um grande volume.

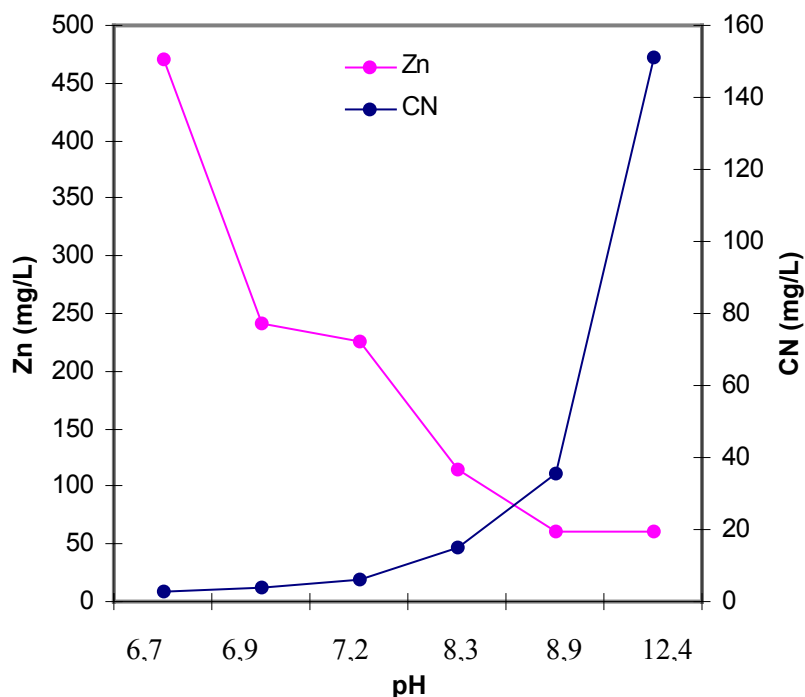
Nos primeiros ensaios com amostra de efluente E2, observa-se a solubilidade do zinco em diferentes pH, diferente de outros metais o zinco é solúvel em pH acima de 10 em função da formação dos íons complexos. Partindo-se do pH 12, original do efluente, inicialmente a concentração de zinco no filtrado aumenta pela adição do sulfato de zinco, em seguida diminui até um pH entre 9,5 e 10 e depois começa novamente a subir, como pode ser observado na Figura 4.10.

**Figura 4.10 – SOLUBILIDADE DO ZINCO COM A VARIAÇÃO DO pH (EFLUENTE E2)**



Apenas como orientação, foi determinada a variação da concentração de cianeto no filtrado (processo titulométrico) em diferentes pH e comparadas com concentração de zinco para a amostra de efluente E6, com adição de solução de sulfato de zinco, conforme mostra a Figura 4.11.

**Figura 4.11 – VARIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE CIANETO E ZINCO EM FUNÇÃO DO pH (EFLUENTE E6)**



Baseado nos resultados da figura anterior foram feitos ensaios com três amostras de efluentes diferentes, adicionando-se solução de sulfato de zinco até pH levemente ácido para determinar a menor concentração de cianeto possível no filtrado, ou seja, a maior remoção de cianeto do efluente.

Como pode ser observado no Quadro 4.29, os valores de zinco no filtrado foram elevados e conduziram a um erro na determinação do cianeto pelo método de destilação, valores maiores do que aqueles encontrados nos efluentes originais. Para correta remoção de cianeto e zinco deve-se, após a precipitação do cianeto com sulfato de zinco, buscar um outro pH, que tenha uma boa precipitação do zinco em excesso, com a adição de uma base forte antes da filtração.

**Quadro 4.29 – TESTE PARA DETERMINAÇÃO DA REDUÇÃO DE CIANETO**

Efluente	E4	E5	E7
pH original	12,75	12,26	12,64
Zinco original (mg/L)	78	41	105
Cianeto original (mg/L)	144	68	255
pH de precipitação	6,97	6,60	6,85
Zinco no filtrado(mg/L)	563	550	418
Cianeto no filtrado (mg/L)	<b>(589)</b>	<b>(194)</b>	<b>(401)</b>

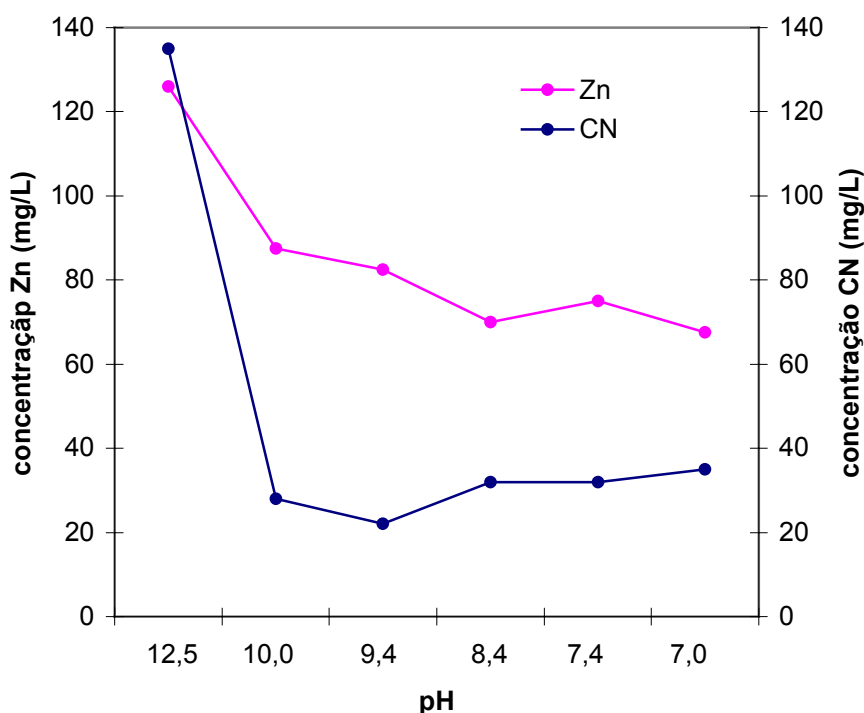
Para continuidade dos testes de remoção, decidiu-se realizar ensaios em diferentes pH com a adição da solução de sulfato de zinco, sobre um mesmo efluente (amostra E8), agitando por 30 minutos e corrigindo o pH para 10,00 com solução de Hidróxido de Sódio a 50%, agitando até estabilidade do pH e filtrando em seguida. O Quadro 4.30 mostra os níveis de remoção de cianeto e zinco.

**Quadro 4.30 – REMOÇÃO DE CIANETO E ZINCO EM DIFERENTES pH (EFLUENTE E8)**

	Original	Teste 1	Teste 2	Teste 3	Teste 4	Teste 5
pH inicial	12,51	12,51	12,51	12,51	12,51	12,51
Adição de $\text{ZnSO}_4$ (mL/L)		7,5	8,7	10,0	11,2	12,5
pH de precipitação		10,02	9,41	8,36	7,45	6,99
pH corrigido c/ NaOH	12,51	10,02	10,00	10,01	10,03	9,90
Zinco no filtrado (mg/L)	126	88	83	70	75	68
<b>Remoção de zinco (%)</b>		<b>30,56</b>	<b>34,52</b>	<b>44,44</b>	<b>40,48</b>	<b>46,43</b>
Cianeto no filtrado (mg/L)	135	28	22	32	32	35
<b>Remoção de Cianeto (%)</b>		<b>79,26</b>	<b>83,70</b>	<b>76,30</b>	<b>76,30</b>	<b>74,07</b>

A Figura 4.12 mostra que a remoção de cianeto foi mais significativa e que o pH antes da filtração deve ser ajustado para maior remoção de zinco.

**Figura 4.12 – REMOÇÃO DE CIANETO E ZINCO EM DIFERENTES pH (EFLUENTE E8)**



Repetiram-se os ensaios, com outro efluente (amostra E9), ajustando o pH de precipitação com a solução de Sulfato de Zinco para 6,50 e o pH corrigido com hidróxido de sódio para 10,25.

**Quadro 4.31 – DEFINIÇÃO DO pH DE REMOÇÃO DO CIANETO E DO ZINCO (EFLUENTE E9)**

	<b>Original</b>	<b>Teste</b>
pH inicial	12,34	12,34
Adição de ZnSO <sub>4</sub> (mL/L)		11,2
pH de precipitação		6,58
pH corrigido c/ NaOH		10,25
Zinco no filtrado (mg/L)	136	43,5
Remoção de Zinco (%)		<b>68,01</b>
Cianeto no filtrado (mg/L)	140	15
Remoção de Cianeto (%)		<b>89,29</b>

O Quadro 4.31 mostra que os ensaios com efluente E9 apresentaram os maiores valores de remoção de cianeto (92,75%) e zinco (68,01%) no efluente tratado, sendo considerado como ensaio de referência, melhor pH de precipitação, para obtenção do cianeto de zinco recuperado do efluente para os testes práticos de eletrodeposição em célula de Hull.

#### 4.2.4 Resultado dos Ensaios e Testes para Reutilização do Cianeto de Zinco nas Soluções de Produção.

Os resultados do experimento, ensaios em célula de Hull, são obtidos pela análise ótica da superfície do cátodo. Como o cátodo está inclinado em relação ao ânodo, a distância entre eles é variada. Por isso, o cátodo está sujeito a diferentes densidades de corrente ocorrendo uma eletrodeposição diferenciada, pequena distância para densidade de corrente grande e para grande distância densidade de corrente pequena (SCHELLE, 1998).

### Obtenção do cianeto de zinco recuperado do efluente

O cianeto de zinco foi obtido em um ensaio piloto com as seguintes condições:

- volume do reator – 12 litros
- efluente E9 – 10 litros
- solução de sulfato de zinco – 112 mL
- agitação – 15 minutos
- pH de precipitação – 6,58 a 6,70
- pH corrigido com NaOH – 10,12 a 10,28
- filtração a vácuo – 500 mmHg
- lavagem do filtrado – 2,5 litros de água

Resultados analíticos:

**Quadro 4.32 – LAUDO DE ANÁLISE DO ENSAIO PILOTO**

	EFLUENTE TRATADO		CIANETO DE ZINCO rec.	
	Concentração	Remoção	Concentração	Percentual
Zinco	43 mg/L	68,38%	22,61 g/kg	2,26%
Cianeto	7,6 mg/L	94,57%	207 mg/kg	0,21%

Efluente tratado = filtrado antes da lavagem

Cianeto de Zinco rec. = sólido retido no filtro após a lavagem

Os resultados de remoção de zinco e cianeto do ensaio piloto, volume de efluente maior e melhores condições de filtração, são melhores que os ensaios anteriores, produzidos em bancada de laboratório.

O material sólido retido no filtro, chamado de cianeto de zinco rec., é uma massa gelatinosa que consiste em uma mistura de cianetos e hidróxidos de zinco hidratado.

### Preparo das soluções eletrolíticas

Foram preparadas quatro soluções eletrolíticas com reagentes comerciais e o cianeto de zinco rec. em substituição ao sal metálico: formulação original conforme utilizada na indústria e formulações onde o cianeto de zinco rec. substituiu o sal metálico nas proporções 10, 20 e 30%.

A quantidade de reagentes utilizada no preparo de cada solução e o resultado analítico de cada solução estão demonstrados nos Quadros 4.33 e 4.34 respectivamente.

Preparo das soluções:

**Quadro 4.33 – QUANTIDADE DE REAGENTES PARA PREPARAR 500 mL DE SOLUÇÃO ELETROLÍTICA**

Reagentes	Original	10 %	20 %	30 %
Cianeto de zinco rec. (g)	-	22,7	43,6	65,4
Oxido de zinco (g)	4,8	4,32	3,84	3,36
Cianeto de Sódio (g)	10,8	10,8	10,8	10,8
Soda Caustica 50% (g)	25,2	25,2	25,2	25,2
Aditivo abrillantador (mL)	3	3	3	3
Aditivo Purificador (mL)	1	1	1	1

Resultados Analíticos:

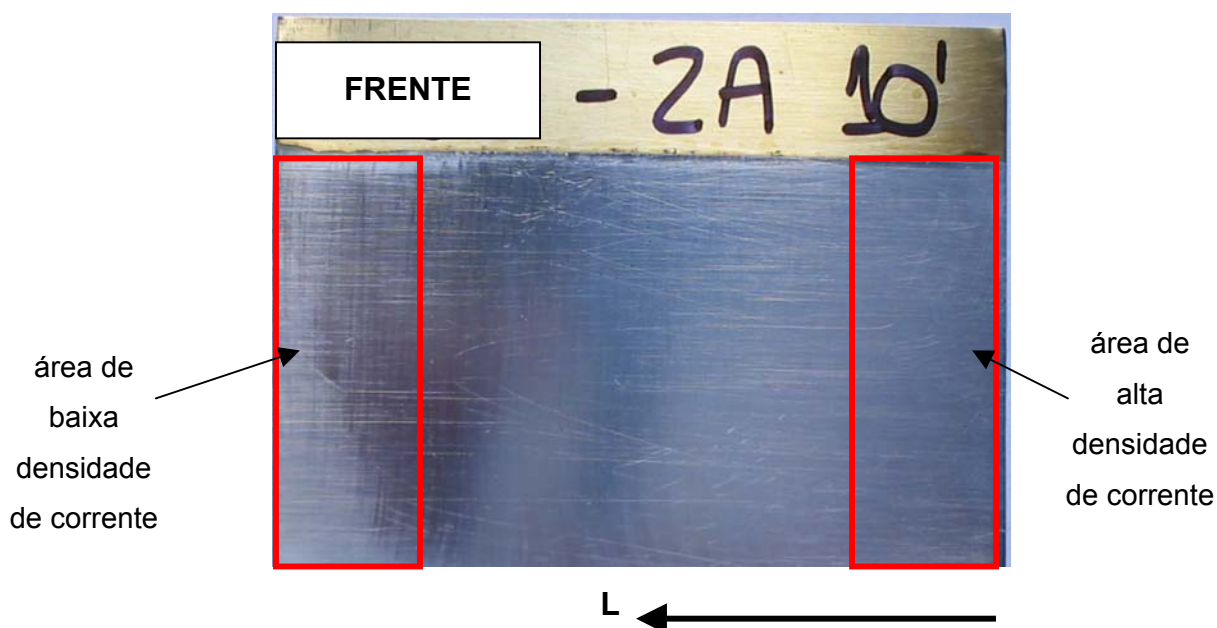
**Quadro 4.34 – LAUDO DE ANÁLISE DAS SOLUÇÕES ELETROLÍTICAS PREPARADAS**

	Recomendado	Original	10 %	20 %	30 %
Zinco metal (g/L)	8,0	8,17	9,76	8,76	9,09
NaCN (g/L)	21,6	22,54	23,03	22,05	22,54
NaOH (g/L)	mínimo 60	> 60	> 60	> 60	> 60
Fator NaCN / Zn	2,3 a 2,9	2,76	2,36	2,57	2,48

### Teste em célula de Hull

A Figura 4.13 mostra um painel típico eletrodepositado, obtido com corrente aplicada de 2,0 A e tempo de 10 minutos.

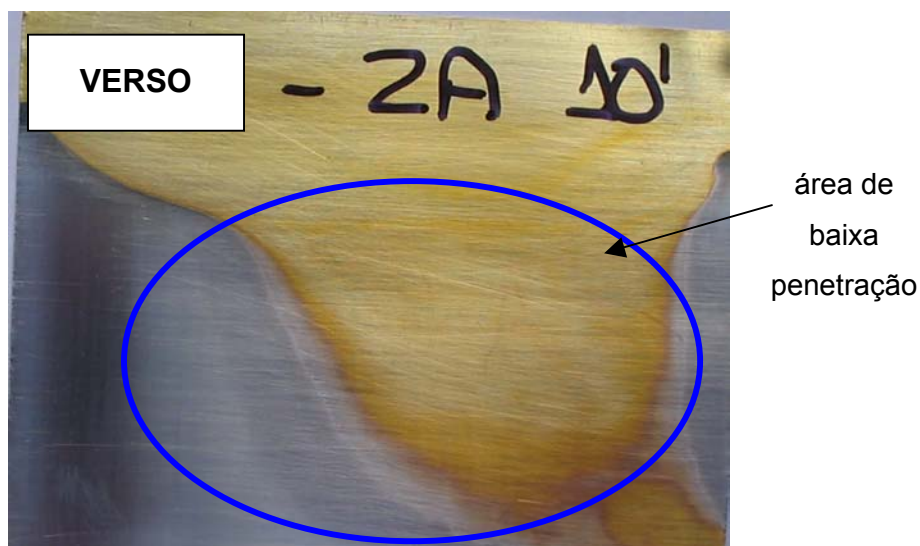
**Figura 4.13 – PAINEL TÍPICO OBTIDO EM CÉLULA DE HULL - FRENTE**



A camada eletrodepositada deve recobrir toda a superfície do painel, não apresentar falhas e nem descontinuidades.

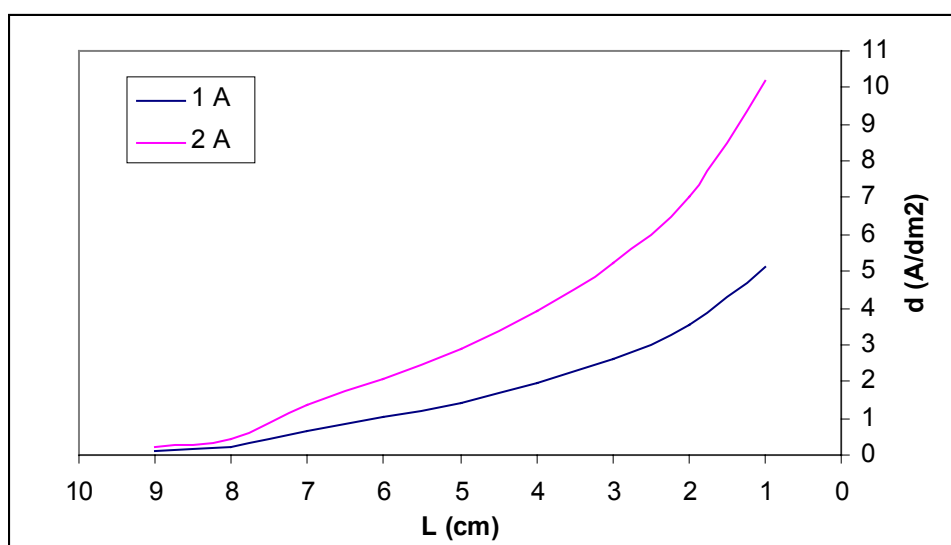
A eletrodeposição é feita nas duas faces do cátodo.

**Figura 4.14 – PAINEL TÍPICO OBTIDO EM CÉLULA DE HULL - VERSO**



A variação da densidade de corrente ao longo do painel, determinada a partir da Equação 15 é apresentada na Figura 4.15. Esta figura mostra que a densidade de corrente aumenta com a corrente aplicada e é decrescente ao longo do painel, sendo que este decréscimo se torna mais acentuado para maiores valores de correntes aplicadas.

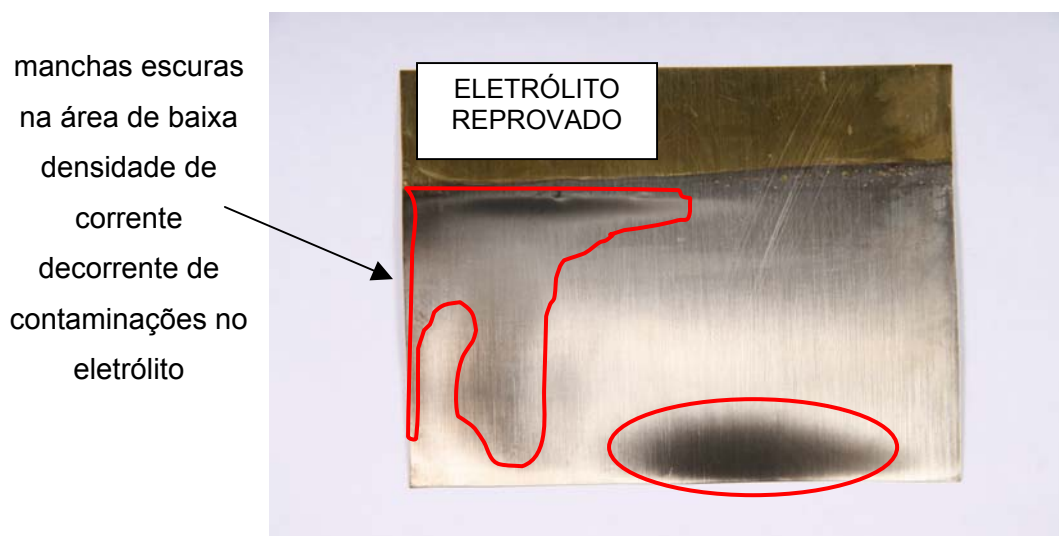
**Figura 4.15 – VARIAÇÃO DA DENSIDADE DE CORRENTE**





Por outro lado, a espessura da camada diminui gradualmente ao longo do painel da região de mais alta para a região de mais baixa densidade de corrente, normalmente onde ocorrem as manchas escuras decorrentes de contaminações metálicas ou orgânicas nos eletrólitos, como mostrado nas Figuras 4.16.

**Figura 4.16 – PAINEL COM MANCHAS DECORRENTES DE CONTAMINAÇÃO**



O comportamento observado para a variação da densidade de corrente e da espessura ao longo do painel é explicado pelo aumento da resistividade da solução com o aumento gradual da distância entre o painel e o ânodo, devido à geometria da célula. A análise visual ao longo do painel é feita para se poder correlacionar a faixa de densidade de corrente com a qualidade do revestimento. Normalmente acima de  $5,0 \text{ A/dm}^2$  as camadas são sem brilho, ásperas e pouco aderente. As camadas compreendida entre  $1,0$  e  $3,5 \text{ A/dm}^2$  apresentam aspecto metálico brilhante, sem manchas ou quaisquer outros defeitos, tendo sido esta considerada a melhor faixa de densidade de corrente operacional.

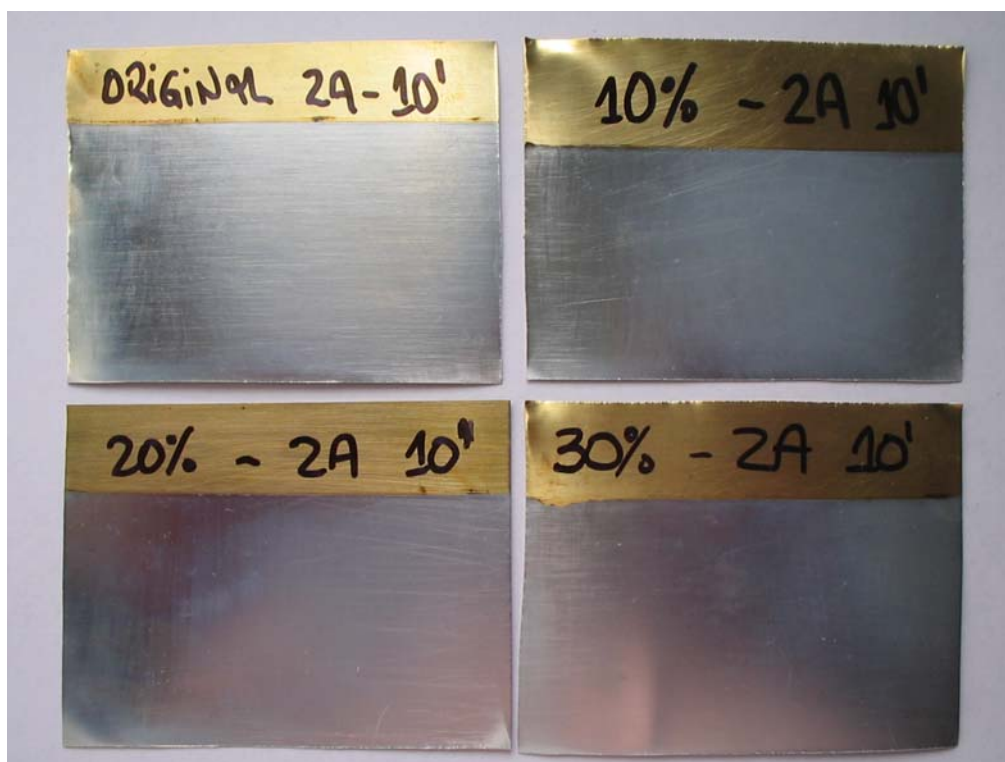
Estas observações estão relacionadas ao desprendimento gasoso ao longo do painel. Elevadas densidades de corrente promovem altas taxas de evolução gasosa, conduzindo à formação de depósitos defeituosos e com espessura elevada. Em densidade de corrente menor, o desprendimento gasoso é menor, favorecendo a formação de depósitos mais homogêneos ou menos defeituosos.

Para cada solução foram feitos dois testes, intensidade de corrente de 1 e 2 A com um tempo de 10 minutos cada. A intensidade de 2 A é a mais usual na indústria e a intensidade de 1 A é a mais seletiva, facilitando o aparecimento de contaminações metálicas, conforme explicado anteriormente.

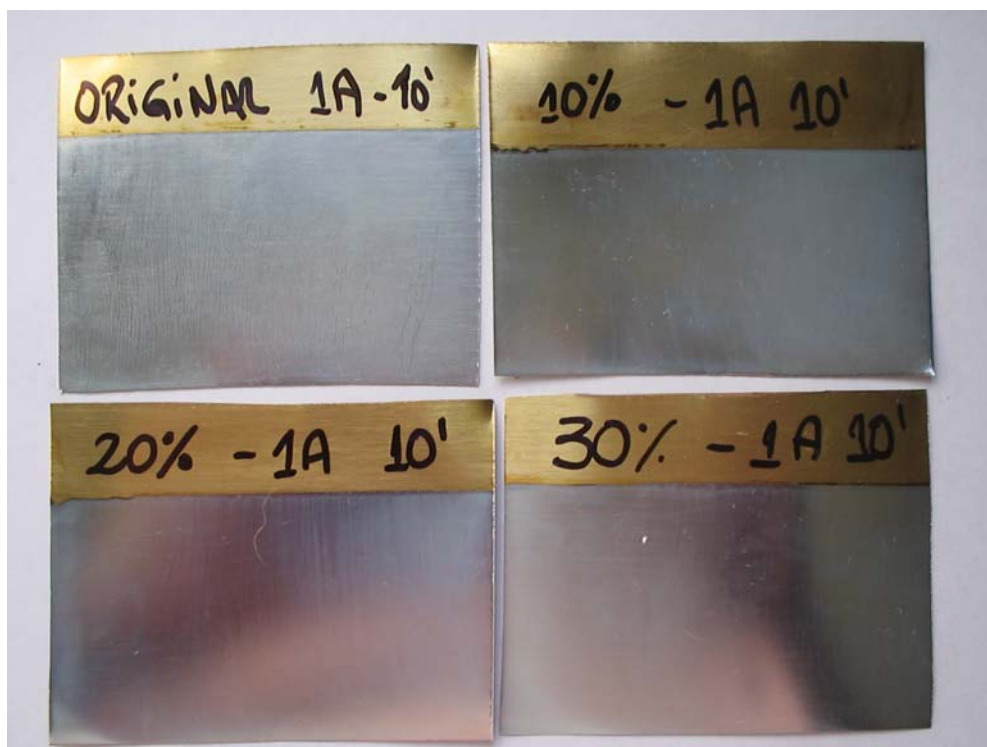
A avaliação dos resultados da célula de Hull se deu pela comparação ótica entre superfícies zincadas obtidas por cada solução, nas duas intensidades de corrente, nos dois lados do cátodo (frente e verso).

Os depósitos obtidos pelas soluções 10%, 20% e 30% apresentam aspecto metálico brilhante, sem defeitos e sem manchas de contaminação metálica na faixa de baixa densidade de corrente ou contaminação orgânica ao longo da superfície. Os depósitos são semelhantes ao obtido com a solução original conforme mostra as Figuras 4.17 e 4.18.

**Figura 4.17 – AVALIAÇÃO ÓTICA DOS DEPÓSITOS EM CÉLULA DE HULL COM INTENSIDADE DE CORRENTE 2 A - VISTA DE FRENTE**

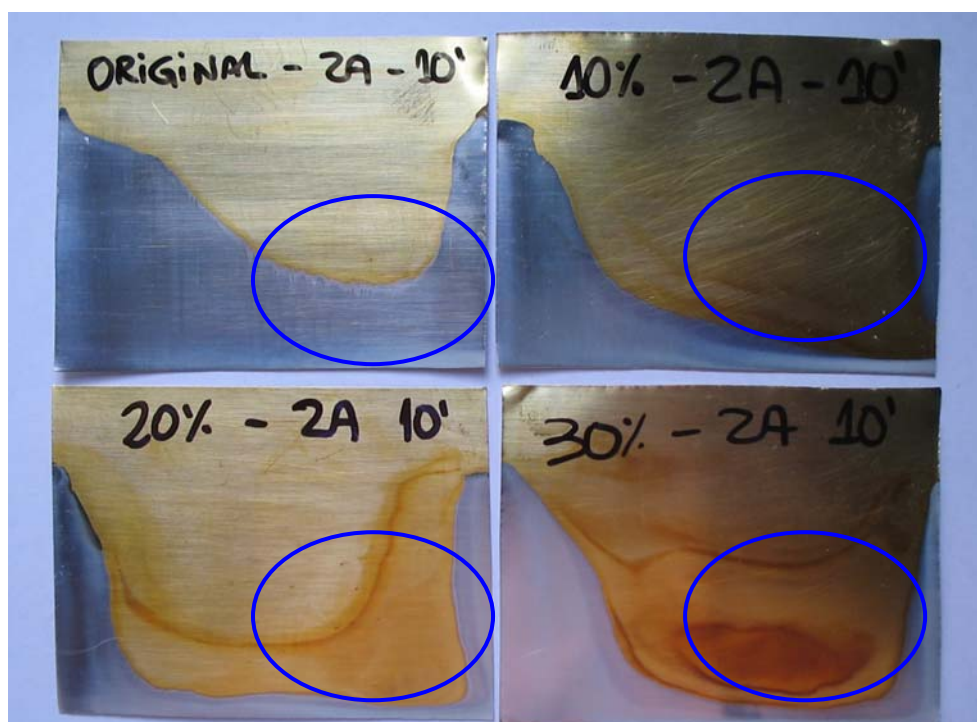


**Figura 4.18 – AVALIAÇÃO ÓTICA DOS DEPÓSITOS EM CÉLULA DE HULL COM INTENSIDADE DE CORRENTE 1 A - VISTA DE FRENTE**

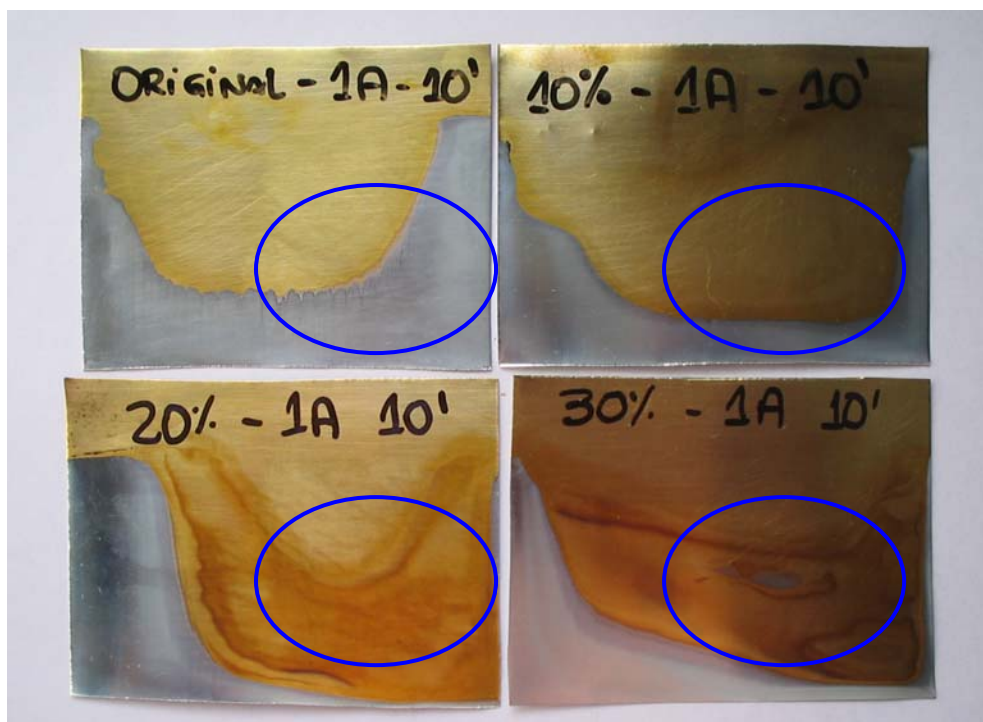


Figuras 4.19 e 4.20 mostram a penetração dos depósitos no verso do cátodo

**Figura 4.19 – AVALIAÇÃO ÓTICA DOS DEPOSITOS EM CÉLULA DE HULL COM INTENSIDADE DE CORRENTE 2 A - VISTA DO VERSO**



**Figura 4.20 – AVALIAÇÃO ÓTICA DOS DEPOSITOS EM CÉLULA DE HULL COM INTENSIDADE DE CORRENTE 1 A - VISTA DO VERSO**



Os depósitos perderam penetração, redução da área depositada no verso do cátodo, conforme aumenta a participação do cianeto de zinco recuperado quando comparado com o depósito da solução original. A perda de penetração normalmente ocorre nos eletrólitos com maior tempo de uso em função da contaminação por outras substâncias.

#### 4.2.5 Avaliação dos Custos de Tratamento do Efluente e Disposição de Resíduo com Cianeto.

Tomando como base o amostra de efluente E9:  $\text{CN}^-$  - 140 mg/L e Zn – 136 mg/L

-  $1 \text{ m}^3 = 140 \text{ g CN}^-$

-  $1 \text{ m}^3 = 666 \text{ kg de resíduo gerado com } 210 \text{ mg de Zn/kg}$

#### **Custo para o tratamento de efluentes com cianeto**

1. Processo convencional – oxidação do cianeto com hipoclorito de sódio:

- relação  $\text{NaClO/CN}^- = 25 \text{ kg hipoclorito de sódio a } 12\% \text{ são consumidos na oxidação de } 1 \text{ kg de cianeto (PONTE, 2002)}$ .
- custo do hipoclorito de sódio a 12% = R\$ 2,27 / kg (QUÍMICA E DERIVADOS Nº 456 – DEZ/2006).

- consumo de NaClO a 12% para tratamento de 1 m<sup>3</sup> de efluente = 3,5 kg.
- custo de produtos químicos para tratamento de 1 m<sup>3</sup> = R\$ 7,94

## 2. Tratamento proposto – precipitação do cianeto com sulfato de zinco

- relação ZnSO<sub>4</sub>/CN = 80 L solução de sulfato de zinco são consumidos na precipitação de 1 kg de cianeto (Item 4.2.5).
- custo da solução de sulfato de zinco = R\$ 8,00/kg.
- consumo de solução de ZnSO<sub>4</sub> para tratamento de 1 m<sup>3</sup> de efluente = 11,2 L.
- custo de produtos químicos para tratamento de 1 m<sup>3</sup> = R\$ 89,60
- quantidade de Zn gerada no produto reciclado = 253,8 g/L x 11,2 L = 2,84 kg.
- Relação ZnO/Zn = 1,25
- Equivalente em ZnO = 2,84 kg x 1,2 = 3,55 kg
- Custo do óxido de zinco = R\$ 14,98/kg
- Receita do produto gerado = R\$ 53,18
- Custo final para tratamento de 1 m<sup>3</sup> = R\$ 36,26

## Custo para a disposição dos resíduos

Comparativo de custo para tratamento e disposição dos resíduos gerados a partir de 1 m<sup>3</sup> de efluente, considerando duas situações:

- tratamento com oxidação parcial do cianeto e geração de resíduo classe I.
- tratamento com precipitação com reutilização do cianeto de zinco e geração de resíduo classe II A.

### 1. Aterro Industrial

- custo do aterro classe II A = R\$ 240,00/t (Item 4.1.5)
- custo do aterro classe I = R\$ 360,00/t

### 2. Co-processamento

As cimenteiras não operam com resíduos com cianeto

### 3. Reciclagem

- custo para oxidação total do cianeto = R\$ 350,00/t
- custo de reciclagem (Item 4.1.5) = R\$ 400,00/t
- custo total de reciclagem do resíduo com cianeto = R\$ 750,00/t

Não foram consideradas diferenças operacionais nos processos de tratamento de efluentes, as instalações e a mão de obra são praticamente as mesmas para as duas situações.

### **Comparativo do custo total**

Considerando a situação atual em que as pequenas empresas tem dificuldades de tratamento de seus efluentes contendo cianeto pelo processo de oxidação com hipoclorito de sódio, gerando resíduo classe I em função da presença de cianeto, a alternativa proposta de tratamento do cianeto por precipitação com sulfato de zinco, tem custo total menor (tratamento de efluente e disposição do resíduo).

**Quadro 4.35 – COMPARATIVO DE CUSTO PARA TRATAMENTO DE EFLUENTES E DISPOSIÇÃO DE RESÍDUO EM ATERRO INDUSTRIAL**

<b>Processo</b>	<b>Oxidação (R\$/m<sup>3</sup>)</b>	<b>Precipitação (R\$/m<sup>3</sup>)</b>
Produtos Químicos	7,94	36,42
Disposição em Aterro	239,76	159,84
<b>Custo total</b>	<b>247,70</b>	<b>196,26</b>

Mesmo com maior custo de produtos químicos para o tratamento do cianeto, o processo de tratamento por precipitação tem custo final menor que o processo de oxidação, tanto para disposição em aterro industrial, Quadro 4.35, como para tratamento por reciclagem, Quadro 4.36.

**Quadro 4.36 – COMPARATIVO DE CUSTO PARA TRATAMENTO DE EFLUENTES E TRATAMENTO DE RESÍDUO POR RECICLAGEM**

<b>Processo</b>	<b>Oxidação (R\$/m<sup>3</sup>)</b>	<b>Precipitação (R\$/m<sup>3</sup>)</b>
Produtos Químicos	7,94	36,42
Tratamento por Reciclagem	499,50	266,40
<b>Custo total</b>	<b>507,44</b>	<b>302,82</b>

A presença do cianeto no resíduo impossibilita a destinação por co-processamento e define os custos de tratamento e/ou disposição. No caso do aterro industrial muda a classificação do resíduo de classe II A – não inerte para classe I – perigoso e no caso de reciclagem é necessário a descontaminação prévia do resíduo.

## 5. CONCLUSÕES E SUGESTÕES

### 5.1 CARACTERIZAÇÃO DO RESÍDUO GALVÂNICO

Dos dados levantados pode-se fazer as seguintes observações:

- Com relação às três formas de destinação: aterro industrial, co-processamento e reciclagem, considerando o risco de contaminação do solo, em nenhuma delas seria maior que o armazenamento do resíduo dentro da própria empresa.
- O aterro industrial é a forma de destinação com maior resistência conceitual, no entanto, é a mais utilizada pelas grandes empresas.
- O custo de destinação está relacionado com a classificação do resíduo, segundo norma da ABNT (classe I e II A), para as destinações aterro industrial e co-processamento.
- Os custos de reciclagem são os que apresentam maior variação com relação ao resíduo. Estão relacionados diretamente com a concentração de metais que são transformados em sais de maior valores agregados, sendo exemplos principalmente os sais de níquel.
- O transporte, também, é um item importante na definição do custo. Neste caso, o co-processamento foi penalizado em função da distância até a Cimenteira no estado do Rio de Janeiro (800 km), forma utilizada por duas empresas de galvanoplastia com classificação de resíduo classe I.

O Levantamento junto às empresas foi feito através de entrevistas, na sua grande maioria em visitas informais às instalações, que possibilitaram a verificação de muitas informações que mostraram claramente o trabalho muito bem feito nas grandes empresas e a precariedade das pequenas empresas principalmente com relação a aspectos ambientais. Informações foram obtidas não só pela entrevista, mas também pela observação direta das condições do processo produtivo e das condições do sistema de tratamento de efluentes e armazenamento de resíduos.

Com as informações de geração de resíduo era de se supor que as grandes empresas deveriam apresentar um passivo maior que as pequenas, o que na prática não ocorre. As grandes empresas destinam seus resíduos regularmente enquanto as pequenas armazenam internamente, principalmente as Zincagens. Isto pode ser explicado pelo tempo de existência da ETE, o qual reflete igualmente o tempo de armazenamento destes resíduos. Segundo a APETS em levantamento realizado em 93 a maioria das pequenas empresas não tinha ETE ou não operava. Hoje, das 40



empresas visitadas todas tinham uma estação de tratamento em operação, mesmo que de forma precária.

Observa-se, ainda, que se a taxa de geração por mês fosse projetada pelo tempo de instalação das ETEs, os valores não coincidiriam com a quantidade de resíduos estocada. Ficaria o questionamento sobre o destino destes resíduos, não deixando de considerar a possibilidade de variação no processo e volume de produção ao longo do tempo ou foram lançados inadequadamente.

Uma última observação a ser feita é com relação ao porte das empresas geradoras e com relação às condições de umidade dos lodos gerados. Os dados evidenciam as diferentes condições em que estes resíduos são gerados, configurando, as diferenças das condições físico-químicas. Para efeito de tratamento e mesmo de disposição, estas condições deveriam ser padronizadas facilitando a determinação de custos para disposição. A utilização de técnicas de redução de umidade reduziria significativamente o volume estocado.

A grande maioria das pequenas empresas não realiza análises físico-químicas de seus resíduos. Esta informação é de significativa importância, particularmente no aspecto do teor de umidade dos lodos, uma vez que as condições destes só podem ser avaliadas segundo o sistema de redução de umidade.

A precariedade de alguns resultados informados pelas empresas justifica a necessidade da continuidade desses estudos com relação a geração de resíduo galvânico, em função de que se pressupõe que o universo de pequenas empresas, potencialmente geradoras, é muito maior e conseqüentemente necessitam de maiores informações sobre como minimizar a geração, como estocar e como destinar os resíduos.

## 5.2 REMOÇÃO E REUTILIZAÇÃO DO CIANETO DE ZINCO

Com base nos resultados dos testes realizados permite-se concluir que é tecnicamente viável a recuperação do cianeto presente nos efluentes de galvanoplastia e a reutilização do precipitado formado de cianeto e hidróxido de zinco na reposição do metal das soluções eletrolíticas.

A caracterização do lodo de zincagem confirmou as conclusões anteriores que as empresas de zincagem, pequenas empresas prestadoras de serviços com

eletrólitos à base de cianeto, têm dificuldades com a gestão ambiental. O fato de operarem com cianeto já as tornam potencialmente mais poluidoras que as demais indústrias do setor de tratamento de superfície, agravado pela dificuldade de operação e controle das estações de tratamento de efluentes que geram lodos com altas concentrações de cianeto. Das sete amostras de lodo apenas em uma tinha a concentração de cianeto que não o tornava resíduo perigoso – classe I.

A caracterização físico-química dos efluentes, também, ajuda a entender as dificuldades de operação e controle da ETE. As concentrações de zinco e cianeto variam muito de um descarte para o outro em função do nível de produção daquele período e do arraste do eletrólito. Normalmente o descarte das águas de lavagem se dá por um período de tempo e não pela saturação ou composição.

Mesmo com as dificuldades enfrentadas por uma pequena empresa, a alternativa proposta de tratamento dos efluentes de zincagem por precipitação do cianeto com sulfato de zinco mostrou-se eficiente com relação às facilidades de operação e segurança e eficaz com relação a remoção de cianeto, na faixa de 95%.

Os processos convencionais de tratamento com hipoclorito de sódio apresentam dificuldades para determinação do término da reação, necessitando um eletrodo de redox o que praticamente nenhuma das empresas pesquisadas tinha. Uma certa periculosidade é observada em relação à manipulação das soluções de hipoclorito e aos gases que se desprendem da reação de oxidação.

No processo de precipitação com sulfato de zinco a reação é imediata e o seu controle é feito pela determinação do pH, necessita, no entanto, de uma operação a mais para separar por filtração o precipitado formado.

Os testes de reutilização do cianeto de zinco recuperado se mostraram muito bons, sem restrição à utilização de até 30% do cianeto recuperado em substituição a necessidade de metal do eletrólito. Não apresentaram manchas em toda a extensão da superfície de zinco eletrodepositado. A perda de penetração é perfeitamente corrigida com aditivos como normalmente acontece na prática.

Apesar dos bons resultados obtidos na remoção do cianeto e zinco, contaminantes dos efluentes da zincagem cianídrica, deve-se lembrar que a situação ideal é a substituição dos eletrólitos com cianetos por eletrólitos sem cianetos, e que esta alternativa deve ser sempre incentivada principalmente nas pequenas empresas.

Os objetivos deste trabalho foram atingidos. Primeiro pela investigação direta do setor de tratamento de superfície levantando as reais condições ambientais de geração de resíduos, caracterizando como críticas principalmente as pequenas empresas de zincagem cianídrica. Segundo, propondo uma alternativa para tratamento dos efluentes de zincagem cianídrica, com a remoção e reutilização dos componentes dos banhos que estavam contaminando os efluentes.

## 5.2 SUGESTÕES

Para continuidade dos estudos de minimização dos problemas ambientais do setor de tratamento de superfície sugere-se:

- Levantar o consumo de metais, produtos químicos e água das indústrias de tratamento de superfície e comparar com a geração de efluentes e lodo galvânico.
- Monitorar o efluente de zincagem cianídrica com sistemas de lavagem contínua e por batelada e comparar a relação cianeto e zinco para definir se não ocorre precipitação do cianeto no sistema por batelada.
- Aprofundar os testes de precipitação do cianeto com sulfato de zinco para atingir níveis de remoção compatíveis com os padrões de lançamento estabelecidos pelo CONAMA.
- Aprofundar os testes de reutilização do cianeto de zinco recuperado do efluente até níveis de 100% de substituição do sal metálico.
- Aplicar o tratamento de remoção e reutilização do cianeto em teste piloto e em condições industriais.

## 6. REFERÊNCIAS

ABNT. Associação Brasileira de Normas Técnicas. **NBR 10004: Resíduos Sólidos - Classificação**. Rio de Janeiro, 2004.

\_\_\_\_\_. **NBR 10005: Procedimento para obtenção de extrato lixiviado de resíduos sólidos**. Rio de Janeiro, 2004.

\_\_\_\_\_. **NBR 10006: Procedimento para obtenção de extrato solubilizado de resíduos sólidos**. Rio de Janeiro, 2004.

\_\_\_\_\_. **NBR 10007: Amostragem de resíduos sólidos**. Rio de Janeiro, 2004.

\_\_\_\_\_. **NBR 12235: Armazenamento de resíduos sólidos perigosos**. Rio de Janeiro, 1987.

AGUAONLINE. Revista digital da água, do saneamento e do meio ambiente, nº 14, 2000, Disponível em: <http://www.aguaonline.com.br/>. Acesso em 18/11/06.

AMARAL, C. V. **Aplicação do Protocolo de Avaliação de Resíduos Solidificados aos Lodos de Galvanoplastia (Metais, Cromo e Zinco) Incorporados em Matrizes de Cimento Portland**. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Produção. Florianópolis, 2001.

AJMAL, M.; RAO, R. A.; SIDDIQUI, B. A. **Studies on Removal and Recovery of Cr(VI) from electroplating wastes**. Water Research, v.30, n. 6, p.1478-1482, june 1996.

APHA, AWWA, WEF. **Standard Methods for the Examinations of Water and Wastewater**. 20º edição. Publication Office American Public Health association, Washington, 1998.

APHA, AWWA, WEF. **Standard Methods for the Examinations of Water and Wastewater**. 21º edição. Publication Office American Public Health association, Washington, 2000.

ARAGÃO, J. M. de S. **Estudo sobre a remoção de metais pesados em águas residuárias de indústrias de acabamento de metais**. Dissertação de Mestrado apresentada ao Curso de Mestrado em Engenharia Civil - Hidráulica e Saneamento da Universidade de São Paulo, Escola de Engenharia de São Carlos. Universidade de São Paulo (SP), 1984.

BANKS, E.; FERRET, L.; SCHUCARD, D. **Effects of low lead exposure on cognitive function in children: a review of behavioral, Neuropsychological and biological evidence neurotoxicology**, v. 18, n. 1, 1997.

BARCELOUX, D. G. **Chromium**, Journal Toxicol. Clin Toxicology, v.37, n. 2, 1999.

BECKER, N. **Cancer melderers exposed to fumes containing chromium and nicked**. Results of a third follow – up 1989-1995. Journal Occupational Environmental Medicine, v.41, n.4, 1999.

BERNARDES, A. M.; NÍQUEL, C. L. V.; SCHIANETZ, K.; SOARES, M. R. K.; SANTOS, M. K.; SCHNEIDER, V. E. **Manual de Orientações Básicas para a Minimização de Efluentes e Resíduos na Indústria Galvânica**. Porto Alegre: Senai, 2000.

BORGIO, S. C. **Minimização e reciclagem de lodo galvânico e poeira de jateamento**. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Paraná, Programa de Pós Graduação em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental, 2005.

BOSLEY, D. **Recovery Of Gold From Solution By Cementation**. The Extractive Metallurgy Of Gold In South Africa. Edited By G. G. Stanley, Vol. 1, 331, 1987.

BOSCO A. A; CAMUSSI J. M.; SILVA R. N.; LOPES T. A.A.; BARROS R. M.; CONEGLIAN C. M. R.; BRITO N. N.; SOBRINHO G. D.; TONSO S.; PELEGRINI R. **Efluentes derivados dos processos de galvanoplastia**, III Fórum de Estudos Contábeis, Faculdades Integradas Claretianas, Rio Claro, 2003

BUCHEIM, K.; STOLTENBURG-DIDINGER, G.; LILIENTHAL, H.; WINNIKE, G. Miopathy: **A possible effect of chromic low level lead exposure**. NeuroToxicology, v. 18, n. 4-5, 1998.

CAI, S.; YUE, L.; SHANG, Q.; NORDBERG, G. **Cadmium exposure among residents in an area contaminated by irrigation water in China**. Bulletin World Health Organization, v. 73, n. 7, 1995

CASTO, F. **ABNT modifica normas para classificação de resíduos**. Revista Química e Derivados. São Paulo, nº 433, dez.2004/jan.2005.

CEHN Children's Environmental Health Network. **Training Manual o Pediatric Environmental Health: Putting it into Practice**. National Multidisciplinary Project, 1999.

CESTA, J. F. **Controle de emissões e proteção ao meio ambiente**. Curso de galvanoplastia. Cap. 17. 9ª Edição. São Paulo (SP): ABTS (Associação Brasileira de Tratamento de Superfície), 1995.

CETESB. Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental. **Relatório de estabelecimento de valores orientadores para solo e água subterrânea**. São Paulo. CETESB, 2001.

CHMIELEWSKI, A. G.; URBANSKI, T. S.; MIGDAL, W. **Separation technologies for metals recovery from industrial wastes**. Hydrometallurgy, v.45, n.3, july 1997.

CITPAR - Centro de Integração de Tecnologia do Paraná. **Diagnóstico técnico sobre as empresas do setor de galvanoplastia do Estado do Paraná**. SIDEE (Serviço Integrado de Assessoria para o Desenvolvimento Econômico-Industrial das Pequenas e Médias Empresas do Paraná). Projeto de Cooperação Técnica Brasil / Alemanha. GTZ - Sociedade Alemã para Cooperação Técnica. ABC - Agência Brasileira de Cooperação. Curitiba (PR), 1996.

CLÁUDIO, J. R. Resíduos Sólidos Industriais. Anais do **III Simpósio Nacional de Gerenciamento Ambiental na Indústria**. São Paulo (SP): Editora Signus Ltda, 1993.

COELHO, C. C. S. R. **A questão ambiental dentro das indústrias de Santa Catarina: uma abordagem para o segmento industrial têxtil**. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Produção) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 1996.

COMPANHIA PERNAMBUCANA DO MEIO AMBIENTE. **Roteiro Complementar de Licenciamento e Fiscalização: Tipologia Galvanoplastia**. Recife: CPRH/GTZ, 2001.

CONAMA. Conselho Nacional de Meio Ambiente, **Resolução 301/02 – Classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento**, Ministério do Meio Ambiente, 2002.

\_\_\_\_\_. **Resolução 315/02 – Classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento**, Ministério do Meio Ambiente, 2002.

\_\_\_\_\_. **Resolução 357/05 – Classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento**, Ministério do Meio Ambiente, 2005.

CORONA, J. **Intoxicação por metais pesados: O chumbo**. Sociedade de Medicina Ortomolecular do Estado do Rio de Janeiro. Disponível em: [www.vitamins.com.br](http://www.vitamins.com.br). Acesso em 20/09/06

COSTA, M. **Carcinogenic metals**, Science Progress, vol. 81, n. 4, 1998

COSTA, B. R. S. **Reciclagem eletrolítica de cianeto. Serie Estudos e Documentos**, CETEM Centro de Tecnologia Mineral, Disponível em: [http://www.cetem.gov.br/publicação/serie\\_anais\\_lxjic.2001/Byron](http://www.cetem.gov.br/publicação/serie_anais_lxjic.2001/Byron). Acesso em 18/11/06.

CORY-SLECHTA, D. **Postnatal lead exposure and MK – 801 sensitivity**. NeuroToxicology, v. 18, n. 1, 1997.

COUTO, D. M. S. **Incorporação de resíduos metalúrgicos em pastas de barro vermelho**, Dissertação (Mestrado em Ciências e Engenharia de Materiais) – Universidade de Aveiro, Aveiro, 2000.

DENISON, R.; SILBERGELD, E. **Risk of minicipal solid waste incineration an enveronmental perspective**. Risk Analysis. v. 8, n. 3, 1988

DUTRA, A. J. B.; SOBRAL, L. G. S.; LEMOS, F. A.; SANTOS, F. H. S. **O processo eletroquímico como alternativa para o tratamento de efluentes cianídricos**. Revista Escola de Minas, Ouro Preto, ou/dez 2002.

ESPINHOSA, D. C. R.; TENÓRIO, J. A. S. **Laboratory study of galvanic sludge's influence on the clinkerization process**. Resources, Conservation and Recycling, v.31, 2000.

ESPINHOSA, D. C. R.; TENÓRIO, J. A. S. **Thermal behavior of chromium electroplating sludge**. Waste management, v.21, 2001.

ESTRELA, S. P. **Diagnóstico de resíduos sólidos industriais em Santa Catarina**, Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 1996.

EYER, C. **Qualidade Ambiental. O desafio de ser competitivo protegendo o meio ambiente**. 1 ed. Brasil, Pionera – ABIMAQ/SINDIMAQ, 1995

FERREIRA, D. M., CASTANHO, S. R. H. M. (2001) **Incorporação de rejeitos sólidos galvânicos em vidros silicatos**. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 45, 2001 Florianópolis. Anais... São Paulo: 2001.

FERGUSON, J. E. **The heavy elements: chemistry enviromental impact and health effects**. 7 ed. Oxford: Pergamom Press, 1990.

FIEC, FEDERAÇÃO DAS INDÚSTRIAS DO ESTADO DO CEARA. **Meio Ambiente**, Portal, Disponível em: [www.sfipec.org.br/artigos/meio\\_ambiente/residuos\\_solidos.htm](http://www.sfipec.org.br/artigos/meio_ambiente/residuos_solidos.htm). Acesso em 17/11/06.

FLORA, S. **Thershold mechanisms and site specificity in chromium (VI) carcinogenesis**. Carcinogenesis, v.21, n.4, 2000

FORMOSINHO, S. J. **Parecer relativo ao tratamento de resíduos industriais perigosos**. Aveiro: Comissão Cientifica Independente de Controle e Fiscalização Ambiental da Co-Incineração, 2000.

FURTADO, M. R. **Resíduos industriais**. Revista Química e Derivados. São Paulo, nº 415, mai. 2003.

FURTADO, M. R. **Tratamento de superfície**. Revista Química e Derivados. São Paulo, nº 416, jun. 2003

FURTADO, M. R. **Co-processamento de resíduos**. Revista Química e Derivados. São Paulo, nº 436, abr.2005.

FURTADO, M. R. **Gerenciamento de resíduos**. Revista Química e Derivados. São Paulo, nº 450, jun.2006.

GARCIA I.; DORRONSORO C. **Contaminación del suelo**. Curso: Tecnologia de Suelos. Tema 15, 2002. Disponível em: <http://edafologia.ugr.es/conta/Tema15>. Acesso em 20/09/06.

HANDA, R.; SCHILLING, C. E. M. **Disposição final em aterros**. Disciplina de Gerenciamento de Resíduos Sólidos, Curso de Especialização em Gerenciamento Ambiental na Indústria, SENAI Centro Integrado de Tecnologia e Educação Profissional e Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2003.

HARPER, C., GOLDBERGER, S. **Toxicological profile for cyanide**. U.S. Dept. of Health and Human Services. Atlanta, Sept. 1997.

HUDNELL, H. **Effects from environmental Mn exposure: A Review of the evidence from non – occupational exposure studies**. NeuroToxicology, v. 20, n. 2-3, 1999

HUIATT, L. J. et al. **Control and treatment of cyanide mining wastes**. In: Proceedings of a Workshop on Cyanide from Mineral Processing. Chapter 2, Salt Lake City, Utah, 1982.

ISHIHARA, T., KOBAYASHI, E., OKUBO, Y., SUWAZONO, Y., KIDO, T., NISHIJYO, M., NAKAGAWA, H. & NOGAWA, K. **Association between cadmium concentration in rice and mortality in the Jinzu River basin, Japan**. Toxicol., 163, 23–28. (2001)

JANDOVÁ, J.; STEFANOVÁ, T.; NIEMCZYKOVÁ, R. **Recovery of Cu-concentrates from waste galvanic copper sludges**. Hydrometallurgy, v.57, n.1, 2000.

JHA, M. K.; KUMAR, V.; SINGH, R. J. **Review of hydrometallurgical recovery of zinc from industrial wastes**. Resources, Conservation and Recycling, v.33, n.1, August 2001.

KREISS, I. **Cadmium contamination of the countryside, a case study health effects**. Toxicology Ind. Health v. 6, n.5, 1990

LACERDA, L. A. **O metabolismo do eritrócito**. Seminário apresentado na disciplina BIOQUÍMICA DO TECIDO ANIMAL Professor: Félix H. D., Programa de Pós-Graduação em Ciências Veterinárias da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2005.

LANGE, L. C., SCHWABE W. K. **Estudo dos efeitos da carbonatação acelerada nas propriedades físico-químicas de resíduos galvânicos solidificados em matrizes de cimento**. CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA SANITÁRIA E AMBIENTAL, 20º, 1999, Rio de Janeiro. ABES – Associação Brasileira de Engenharia Sanitária e Ambiental, 1999.

LAUWERYS, R.R.; BERNARD, A.M.; ROELIS, H.A.; BUCHET, J. P. **Cadmium: exposure markers as predictors of nephrotoxic effects**. Clinical Chemistry, v. 40, 1994.



LEGG, K. O., et al. **The Replacement of electroplating**. Surface and Coatings Technology, v.81, n.1, may1996.

LIMA, L. M. Q. **Tratamento de resíduos sólidos industriais**. Tratamento de resíduos sólidos / Compêndio de Publicações. Caxias do Sul (RS): Gráfica da Universidade de Caxias do Sul, 1991.

LUO, K. Q.; HUANG, Y. L. **Intelligent decision support for waste minimization in electroplating plants**. Engineering Applications of Artificial Intelligence, v.10, n.4, August 1997.

MACKIE A.D. **Cyanide leaching, interrupted**. In: Cyanide: Social, Industrial and Economic Aspects. New Orleans, 2001.

MAGOSSY, L., BONACELLA, P. **Poluição das águas**. 2 ed. São Paulo, Editora Moderna, 1991.

MELLO, S. R. H. **Resíduos industriais utilizados na fabricação de vidros**. Centro de Ciência e Tecnologia de Materiais, Instituto de Pesquisas Tecnológicas, São Paulo, 2004.

MILANEZ, K. W. **Incorporação de resíduo de galvanoplastia na produção de pigmentos inorgânicos**. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Florianópolis, 2003.

MILLER, G. C., PRITSOS, C. A. **Unresolved problems with the use of cyanide in open pit precious metals mining**. In: Cyanide: Social, Industrial and Economic Aspects. New Orleans, 2001.

NR. Norma Regulamentadora, **NR-15 – Atividades e operações insalubres**, Ministério do Trabalho e Emprego, 2001.

PARGA, J.R., MILLER, J. D. **Cyanide recovery/destruction using air sparged hydrocyclone technology**. In: Cyanide: Social, Industrial and Economic Aspects. New Orleans, 2001.

PAWLOWSKY, U. **Tecnologias**. Disciplina de Tecnologia Limpa, Curso de Pós Graduação em Engenharia de Recursos Hídricos e Ambiental, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2004.

PEREIRA, V. **O que garante a segurança do co-processamento: o monitoramento contínuo**. Revista Meio Ambiente Industrial, São Paulo, nº 37, 2002.

PINHEIRO, M. **Constante de instabilidade de complexos**. Disciplina de Química Analítica Qualitativa, Departamento de Química, Centro de Ciências Exatas e Naturais, Universidade Federal do Pará, 2004. Disponível em: [www.ufpr.br/ccen/quimica/constantedeinstabilidadecomplexo](http://www.ufpr.br/ccen/quimica/constantedeinstabilidadecomplexo). Acesso em 17/10/06.

PIZARRO F.; OLIVARES M.; GIDI V.; ARAYA M. **The gastrointestinal tract and acute effects of Cooper in drinking water and beverages.** Ver. Environ Health, 14(4), 1999.

PONTE, H. A. **Tratamento de efluentes líquidos de galvanoplastia.** Evento de Extensão, Departamento de Tecnologia Química, Universidade Federal do Paraná. Curitiba, 2002.

RAO, R. A.; AJMAL M. **Studies on removal and recovery of Cr(VI) from electroplating.** Wastes. Water Research, v. 30, n.6, 1996.

ROGGENDORF, W. **Galvanotécnica Prática**, 1ª edição, São Paulo, 1973.

SCHELLE, G. **Manual de procedimentos para utilização de tecnologia limpa na indústria galvânica.** Curitiba: Citpar-Sidee, 1998. Projeto de Cooperação Técnica Brasil-Alemanha. Convênio GTZ, Agência Brasileira de Cooperação.

SCHNEIDER, V.E.; BETTIN, F.; PARISE JÚNIOR, F. **Situação das indústrias galvânicas na região nordeste do estado do Rio Grande do Sul quanto ao passivo ambiental de lodos de estações de tratamento de efluentes,** Trabalho apresentado no XXVII Congresso Internacional de Engenharia Sanitária e Ambiental. Porto Alegre. 2000.

SCHNEIDER, V.E.; COSTA, A. R.; MUNIZ, L. A. R.; BEAL, L. L.; PANAROTTO, V. T. **Diagnostico de resíduos industriais perigosos no município de Caxias do Sul – Fase II: caracterização de resíduos galvânicos e de pintura industrial com vistas à valorização e à recuperação.** Instituto de saneamento Ambiental, Departamento de Engenharia Química da Universidade de Caxias do Sul, 2001.

SENAI, SERVIÇO NACIONAL DE APRENDIZAGEM INDUSTRIAL. **Perigo**, SENAI Hoje, ano 7, nº 1510, Disponível em: [www.dn.senai.br/hoje/h010604](http://www.dn.senai.br/hoje/h010604). Acesso em 17/11/06.

SERRA, V.; GROSSI, M.; PIMENTEL, V. **Lixão, aterro controlado e aterro sanitário.** Dpto de Química e Bioquímica UNESP. Botucatu SP., Brasil, 1998.

SILVA, A. C., CASTANHO, S.E.H.M. **Silicato glasses obtained from fine sílica powder modified with galvanic waste addition.** Journal fo Non-Crystalline Solids. Science Direct, 2004.

SILVA, G. P; FREIRE, N. S.; MATOS, D. E.; CORREIA, A. N.; LIMA-NETO, P. **Estudo eletroquímico de um novo banho galvânico de zinco alcalino livre de cianetos**, Química Nova, São Paulo, vol. 29, nº 1, 2006

SILVANY – NETO, A.; CARVALHO, F.; TAVARES, T.; GUIMARÃES, G.; AMORIN, C.; PERES, M.; LOPES, R.; ROCHA, C.; RANA, M. **Evolução da intoxicação por chumbo em crianças de Santo Amaro – 1980, 1985, 1992.** Bol. Oficina Sanitária Pamericana, v. 120, n.1, 1996.

SMITH, A., MUDDER, T. **The chemistry and treatment of cyanidation wastes.** Chapters 1, 2, 5 and 6. London, England: Mining Journal Books Limited, 1991.

TAKAYANAGUI, A. M. **Avaliação de risco ambiental no gerenciamento de resíduos de serviço de saúde.** Ribeirão Preto, Escola de Enfermagem de Ribeirão Preto/USP – SP., 2000

TEXEIRA, S. R.; SOUSA, J. <sup>a</sup>, SOUZA, N. R. **Viabilidade da utilização de resíduos de estação de tratamento de água e esgoto pela indústria cerâmica.** In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CERÂMICA, 46., São Paulo, 2002.

VALENZUELA, J. **Tratamento de efluentes em indústrias galvanotécnicas.** São Paulo: Páginas e Letras. 1999.

VOGEL, A. I, **Química Analítica Qualitativa**, 5a. ed. Mestre Jou, SP, 1981.

WHO. World Health Organization. **Mangnese.** Environmental Health Criteria 17. International Programme on Chemical Safety. Geneva, 1981. Disponível em: <http://incchem.org/documents/ehc>. Acesso em 20/09/06.

\_\_\_\_\_. **Lead:** Environmental Aspects. Environmental Health Criteria 85 International Programme on Chemical Safety. Geneva, 1989. Disponível em: <http://incchem.org/documents/ehc>. Acesso em 20/09/06.

\_\_\_\_\_. **Cadmium:** Environmental Aspects. Environmental Health Criteria 135 International Programme on Chemical Safety. Geneva, 1992. Disponível em: <http://incchem.org/documents/ehc>. Acesso em 20/09/06.

\_\_\_\_\_. **Inorganic Lead:** Environmental Aspects. Environmental Health Criteria 165 International Programme on Chemical Safety. Geneva, 1995. Disponível em: <http://incchem.org/documents/ehc>. Acesso em 20/09/06.

\_\_\_\_\_. **Chromium:** Environmental Aspects. Environmental Health Criteria 61 International Programme on Chemical Safety. Geneva, 1998. Disponível em: <http://incchem.org/documents/ehc>. Acesso em 20/09/06.

\_\_\_\_\_. **Copper:** Environmental Aspects. Environmental Health Criteria 200 International Programme on Chemical Safety. Geneva, 2001. Disponível em: <http://incchem.org/documents/ehc>. Acesso em 20/07/06.

\_\_\_\_\_. **Tin:** Environmental Aspects. Environmental Health Criteria 15 International Programme on Chemical Safety. Geneva, 1980. Disponível em: <http://incchem.org/documents/ehc>. Acesso em 20/07/06.

\_\_\_\_\_. **Zinc:** Environmental Aspects. Environmental Health Criteria 135 International Programme on Chemical Safety. Geneva, 2001. Disponível em: <http://incchem.org/documents/ehc>. Acesso em 20/09/06.

YONG, C.A. **CYANIDE: just the facts.** In: Cyanide: Social, Industrial and Economic Aspects. New Orleans, 2001.

ZAPAROLLI, D. **Defesa contra corrosão evita atacar o ambiente.** Revista Química e Derivados, São Paulo, nº 451, jul.2006.